Darstellung und Reaktionen von Lewis-sauren Iridium(I)- und Iridium(III)-Verbindungen

Herbert Bauer

Diss
München
1984

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546002_0002

Darstellung und Reaktionen von Lewis-sauren Iridium(I)- und Iridium(III)-Verbindungen

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades

der

Fakultät für Chemie und Pharmazie

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München

vorgelegt von

Herbert Bauer

aus

Peiting

1984

1. Berichterstatter: Prof. Dr. W. Beck

2. Berichterstatter: Prof. Dr. H. Nöth

Tag der mündlichen Prüfung: 6.6.1984

DISSERTATIONS - UND FOTODRUCK FRANK GmbH
8000 München 2, Gabelsbergerstraße 15, Tel. 2809090

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 1980 bis Dezember 1983 am Institut für Anorganische Chemie der Universität München durchgeführt.

Meinem verehrten Lehrer

Herrn Prof. Dr. Wolfgang Beck

danke ich herzlich für sein persönliches und wissenschaftliches Interesse, für die anregenden Diskussionen und Ratschläge und für das mir stets entgegengebrachte Wohlwollen.

meinen Eltern

Inhaltsverzeichnis

		Seite
A.	Vorwort	1
B.	Darstellung und Reaktionen Lewis-saurer Iridium-Verbindungen	3
1.	Einleitung und Literaturübersicht	3
2.	Synthese saurer Hydrido-Iridium(III)-Verbindungen	11
2.1.	Einführung	11
2.2.	Addition von HPF_6-Etherat an $(PPh_3)_2(CO)(Cl)Ir$	11
2.3.	Reaktion von 1 mit H_2O: Bildung eines Difluorphosphato-Iridium(III)-Komplexes	13
2.4.	Röntgenstrukturanalyse von $(PPh_3)_2(CO)(Cl)(H)Ir(OPOF_2)\cdot CH_2Cl_2$	15
2.5.	Umsetzung von $(PPh_3)_2(CO)(Cl)_2(H)Ir$ mit $AlCl_3$: Ein Tetrachloroaluminato-Iridium(III)-Komplex	16
2.6.	Darstellung von $(PPh_3)_2(CO)(Br)(H)Ir(FBF_3)$	18
3.	Substitutionsreaktionen an $(PPh_3)_2(CO)(Cl)(R)Ir(FBF_3)$ (R = H,CH_3)	20
3.1.	Reaktion mit H_2O: $[(PPh_3)_2(CO)(Cl)(H)Ir(OH_2)]^+BF_4^-$	20
3.2.	Reaktionen mit Kohlenmonoxid	24
3.2.1.	Umsetzung mit $(PPh_3)_2(CO)(Cl)(H)Ir(FBF_3)$	24
3.2.2.	Umsetzung mit $(PPh_3)_2(CO)(Cl)(CH_3)Ir(FBF_3)$	24
4.	Darstellung und Reaktionen Lewis-saurer Distickstoff-Iridium(III)-Verbindungen	26
4.1.	Einführung und Literaturübersicht	26
4.2.	Addition starker Säuren an $(PPh_3)_2(N_2)(Cl)Ir$	28
4.2.1.	Umsetzung mit $C_4F_9SO_3H$	28

		Seite
4.2.2.	Umsetzung mit HBF_4-Etherat	29
4.3.	Stereochemie der Iridium(III)-Verbindungen	32
4.4.	Reaktionen der Lewis-sauren Distickstoff-Iridium(III)-Verbindungen 9 und 10	36
4.4.1.	Einführung	36
4.4.2.	Kationische Distickstoff-Iridium(III)-Komplexe durch Substitutionsreaktionen von 10	37
4.4.2.1.	Umsetzung mit H_2O	37
4.4.2.2.	Umsetzung mit CH_3OH	38
4.4.2.3.	Umsetzung mit koordinierenden Lösungsmitteln (Aceton, Tetrahydrofuran, Acetonitril)	42
4.4.2.4.	Umsetzung mit CO	42
4.4.2.5.	Umsetzung mit Ethylen	44
4.4.2.6.	Umsetzung mit Pyridin	45
4.4.3.	Substitutionsreaktionen von 9 und 10 unter Austritt des Distickstoff-Liganden	46
4.4.3.1.	Umsetzung mit Phosphanen	46
4.4.3.2.	Umsetzung mit Aceton	47
4.4.3.3.	Umsetzung mit Acetonitril	48
4.4.3.4.	Umsetzung mit Natrium-N,N-Diethyl-dithiocarbamat	50
4.4.3.5.	Umsetzung mit L-Valinat-Ionen	51
4.4.3.6.	Umsetzung mit 9-Methylguanin	53
4.4.3.7.	Eliminierung von N_2 aus 10 ohne koordinierendes Solvens	61
4.4.4.	Katalytische Reaktionen von 10	61
4.4.4.1.	Katalytische Hydrierung von Cyclohexen	61
4.4.4.2.	Isomerisierung von 1,5-Cyclooctadien	62

		Seite
4.4.4.3.	Isomerisierung von Oxiranen	62
4.4.4.4.	Reaktion von 2,5-Norbornadien mit 10	62
5.	Lewis-saure Iridium(I)-Verbindungen	64
5.1.	Einführung	64
5.2.	Darstellung von Lewis-sauren Iridium(I)-Verbindungen aus $(PPh_3)_2(L)(X)Ir$	64
5.2.1.	Umsetzung von $(PPh_3)_2(CO)(Cl)Ir$ mit $AgCF_3SO_3$	64
5.2.2.	Umsetzung von $(PPh_3)_2(CO)(Cl)Ir$ mit $AgBF_4$	65
5.2.3.	Umsetzung von $(PPh_3)_2(N_2)(Cl)Ir$ mit $AgBF_4$	67
5.2.4.	Umsetzung von $(PPh_3)_2(CO)(J)Ir$ mit $AgBF_4$	68
5.3.	Aktivierung von CH-Bindungen mit 30	68
6.	Lewis-saure Iridium(III)-Verbindungen durch oxidative Addition von H_2, HX und RX an die Verbindungen 28 - 30	71
6.1.	Einführung	71
6.2.	Umsetzung von 28 mit H_2	71
6.3.	Umsetzung von 28 mit Methyljodid	73
6.4.	Umsetzung von 28 mit CF_3SO_3H: ein Bis(trifluormethansulfonato)-Iridium(III)-Komplex	73
6.5.	Umsetzung von 28 mit HBF_4-Etherat	75
6.6.	Umsetzung von 29 mit HBF_4-Etherat: ein Bis(tetrafluoroborato)-Iridium(III)-Komplex	76
6.7.	Umsetzung von 34 mit Acetonitril	78
6.8.	Umsetzung von 29 mit Methyljodid	80
	^{1}H-NMR-Spektren der Verbindungen 20, 23, 31, 35	82
	IR-Spektren der Verbindungen 28, 31, 32, 3, 34, 35	84
C.	Experimenteller Teil	86
1.	Vorbemerkungen	86

		Seite
1.1.	Arbeitsmethodik	86
1.2.	Physikalische Messungen	86
1.3.	Elementaranalysen	87
1.4.	Ausgangsverbindungen	87
2.	Darstellung der Verbindungen aus Abschnitt 2.	89
3.	Darstellung der Verbindungen aus Abschnitt 3.	91
4.	Darstellung der Verbindungen aus Abschnitt 4.	92
5.	Darstellung der Verbindungen aus Abschnitt 5.	102
6.	Darstellung der Verbindungen aus Abschnitt 6.	106
D.	Literaturverzeichnis	110
E.	Zusammenfassung	119

A. Vorwort

Freie Koordinationsstellen an Übergangsmetallatomen sind schon lange erkannt worden als die aktiven Zentren von Katalysatoren für Reaktionen von ungesättigten Kohlenstoffverbindungen[1].
Die Koordination eines Substratmoleküls und der Angriff eines Reaktionspartners auf das so aktivierte Teilchen oder die Koordination beider Reaktionspartner an das katalytisch wirksame Zentrum sind entscheidende Schritte bei vielen übergangsmetallkatalysierten Reaktionen.
Zu diesen katalytischen Reaktionen gehören technisch so wichtige Prozesse wie die Olefin-Metathese[2], die Oxosynthese[3], das Fischer-Tropsch-Verfahren[4], die Hydrierung, Oligomerisierung, Polymerisation und Cyclisierung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen[5].
Wie weitgehend dabei die Ähnlichkeit der technisch bedeutenderen heterogenen Katalysatoren mit den besser untersuchten homogenen Katalysatoren ist, wurde besonders durch die Bindeglieder zwischen Metallkomplex und Festkörper, die Metallcluster, deutlich.
Die Struktur der katalytisch wirksamen Zentren und die Zwischenstufen der katalysierten Reaktionen beschäftigen schon lange Zeit die metallorganische Forschung. Dabei wurden in letzter Zeit mit der Synthese von Hydrido-olefin-[6,7], Hydroxymethyl-, Methoxymethyl-[8], Hydrido-formyl-[9,10,11], Methylen-[12,13] und Methinkomplexen[14], sowie mit der schrittweisen Reduktion von koordiniertem Kohlenmonoxid[15,16,17] große Erfolge erzielt.
Auch bei der Darstellung von ungesättigten Modellverbindungen für die katalytisch wirksamen Übergangsmetallzentren sind

große Fortschritte gemacht worden. Koordinativ und elektronisch ungesättigte Komplexe lassen sich als Lewis-Säuren auffassen.

In der vorliegenden Arbeit werden einige neue Lewis-saure Übergangsmetallkomplexe und ihre Reaktionen vorgestellt.

B. Darstellung und Reaktionen Lewis-saurer Iridium-Verbindungen

1. Einleitung und Literaturübersicht

Als koordinativ ungesättigt werden Übergangsmetallkomplexe angesehen, wenn ihre Valenzelektronenzahl zusammen mit den von den Liganden erhaltenen Elektronenpaaren keine stabile Konfiguration erreicht. Für d^6-Komplexe gilt dabei die 18-Elektronen-Regel, wobei das Metallatom die Elektronenkonfiguration des nächsten Edelgases erreicht. Die sechs Liganden besetzen dann die Ecken eines Oktaeders. Für d^8-Komplexe ist daneben auch der Zustand mit 16 Elektronen in der Metallionen-Valenzschale stabil. Die vier Liganden umgeben das Zentrum meistens quadratisch-planar. Verbindungen mit kleineren Koordinationszahlen sind deshalb geometrisch und elektronisch ungesättigt und bedürfen einer besonderen Stabilisierung. Dies wird durch Einführung von starken Donoren oder von sterisch anspruchsvollen Liganden ermöglicht[18].

Je elektrophiler ein solches ungesättigtes Zentrum wird, um so stärker ist sein Lewis-saurer Charakter ausgeprägt. Solche Verbindungen suchen durch Bildung von Ligandenbrücken, durch Koordination von Solvensmolekülen oder auch von Anionen ihr Elektronendefizit auszugleichen. Eine metallorganische Lewis-Säure erweist sich damit um so stärker, je schwächer die Base ist, die sie bei Abwesenheit anderer Donoren koordinieren kann. Zu den schwächsten Nucleophilen gehören die Anionen einiger sehr starker Säuren wie ClO_4^-, BF_4^-, PF_6^-, AsF_6^-, SbF_6^-, $CF_3SO_3^-$. Sie wurden in der Komplexchemie lange Zeit als nichtkoordinie-

rende Anionen betrachtet und verwendet. Nachdem aber in einigen Fällen die Koordination dieser Gegenionen an koordinativ ungesättigte kationische Komplexe gefunden wurde, bezeichnete man sie vorsichtiger als "schwach koordinierende Anionen"[19].

Der Grund für das späte Auffinden von Komplexen mit diesen schwach koordinierenden Anionen als Liganden ist die leichte Substitution schon durch schwache Nucleophile wie Lösungsmittelmoleküle und insbesondere durch Wasser. So waren die ersten vermeintlich koordinativ ungesättigten Komplexe[20,21,22], wie sich später herausstellte, Aquakomplexe[23,24,25].

Der präparative Vorteil der leichten Substituierbarkeit dieser Anionen, auch durch schwache Nucleophile, wurde rasch erkannt und häufig wurden Synthesewege benutzt, ohne diese reaktiven, aber auch empfindlichen Zwischenstufen zu isolieren. Besonders metallorganische Verbindungen mit "weichen" Metallzentren (niedrige Oxidationsstufe des Metalls, CO-, Phosphan- oder C_5H_5-Liganden) und "harten" Donoren (z.B. BF_4^-, O-Donoren) erweisen sich als besonders reaktiv.

Für die Einführung von schwach koordinierten Liganden in Übergangsmetallkomplexen gibt es inzwischen eine Reihe, zum Teil breit anwendbarer Synthesen:

1) Einsatz einer Lewis-Säure der 3. Hauptgruppe zur Abstraktion eines Halogenidions unter Bildung eines schlecht koordinierenden komplexen Anions[26-30].

$$L_nM\text{-}Y + EX_3 \longrightarrow L_nM\text{-}YEX_3 \xrightarrow{+L'} L_nML'^{+}\,YEX_3^-$$

z.B. $AlCl_3$

2) Abstraktion eines anionischen Liganden durch eine kationische Lewis-Säure. Die Lewis-Acidität von S^+ wird dabei auf den Metallkomplex übertragen.

$$L_nM\text{-}Y + S^+X^- \longrightarrow L_nM\text{-}X + SY$$

Als Abstraktionsmittel werden hauptsächlich Ag^+, H^+, $(CH_3)_3O^+$ oder $(C_6H_5)_3C^+$ eingesetzt. Abstrahiert werden vor allem die Gruppen Hal^-, H^- und CH_3^-. Auf diesem Weg wurden die meisten bisher bekannten Verbindungen mit schwach koordinierenden Anionen als Liganden dargestellt. Wichtige Beispiele sind:

$Cp(CO)_3M(FBF_3)$ (M = Mo,W), $Cp(CO)_3M(FPF_5)$ (M = Mo,W)[31],

$Cp(CO)_3MoX$ (X = $FAsF_5$,$FSbF_5$)[32], $Cp(CO)_2LMo(FBF_3)$[33],

$Cp(CO)_2Fe(FBF_3)$[34],

$(CO)_5Re(FAsF_5)$[35], $(CO)_5M(FBF_3)$ (M = Re[36],Mn[37]),

$(CO)_5M(OClO_3)$ (M = Mn,Re)[38,39], $(CO)_5Mn(OSO_2CF_3)$[40],

$Cp(NO)_2CrX$ (X = FPF_5[41],FBF_3[42]),

$(PPh_3)_2(CO)M(OClO_3)$ (M = Co,Rh,Ir)[43], $(PPh_3)_2(CS)Rh(OClO_3)$[44],

$(dppe)Pd(OClO_3)_2$[45], $(PR_3)_2RPdX$ (X = $OClO_3$,FBF_3,FPF_5)[46],

Cp_2TiX_2 (X = $OClO_3$[47],OSO_2CF_3[48]),

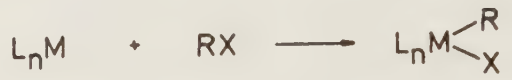
$(phen)(CO)_2Ru(OSO_2CF_3)_2$[49],

$LAu(OClO_3)$[50], $(PR_3)R_2Au(OClO_3)$[51].

In vielen Fällen wurde die Abstraktion jedoch in Gegenwart von koordinierenden Lösungsmitteln oder von Wasser durchgeführt, so daß die entsprechenden Solvenskomplexe $[L_nM(Solv)]^+$

(Solvens = z.B. SO_2[52], Aceton[53-59], THF[60,61], RJ[62], H_2O[63,64], Alkene[65,66], Aromaten[67,68], RCN[69-73]) isoliert wurden.

3) Oxidative Addition einer Verbindung RX mit schwach koordinierendem Anion X^- an d^8- und d^{10}-Komplexe.



L_nM	RX bzw. R^+X^-	Ref.
$(PPh_3)_2(CO)(Cl)Ir$	$CH_3\text{-}OSO_2F$, $CH_3\text{-}OSO_2CF_3$	74
	$HOEt_2{}^+BF_4{}^-$, $H\text{-}OSO_2CF_3$	75
	$H\text{-}OSO_2C_4F_9$, $(CH_3)_3O^+BF_4{}^-$	75
	$H\text{-}OSO_2F$	76
$(PPh_3)_2(N_2)(Cl)Ir$	$CH_3\text{-}OSO_2CF_3$	77
$(PR_3)_2(CH_3)_2Pt$	$CH_3\text{-}OSO_2F$	78
$(PPh_3)_2Pd(C_2H_4)$	$H\text{-}OCOCF_3$	79

4) Oxidation von Komplexen in Gegenwart von schwach nucleophilen Liganden.

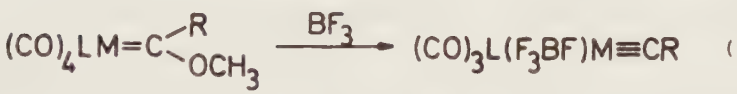
L_nM	Oxidationsmittel	X^-	Ref.
$[Cp(CO)_2Fe]_2$	O_2, $(C_6H_5)_3C^+$, Anode	$L/BF_4{}^-$	25,80,81
$(PPh_3)_2(CO)(Cl)Ir$	Fe^{3+}, Cu^{2+}	$NO_3{}^-$	82
Ni,Cu,Mn,Fe,Co(0)	AsF_5	$AsF_6{}^-$	83

5) Durch Reaktion am Liganden werden in einigen speziellen Fällen Komplexe mit Lewis-sauren Eigenschaften erhalten, z.B.:

(84,85)

(86)

(87)



(88-90)

Allgemein verhalten sich auch Verbindungen mit neutralen, schwach koordinierten Liganden, wie z.B. Alkohole, als Lewis-Säuren. Hier finden wir einen fließenden Übergang zu den klassischen Komplexen vom Werner-Typ ("hartes" Metallion und "harte" Base).

Die Koordination von schwach nucleophilen Anionen wie ClO_4^-, BF_4^-, PF_6^-, AsF_6^-, SbF_6^- oder Sulfonationen wurde auf verschiedene Weise nachgewiesen:

a) durch andere an das Metall gebundene Liganden als Sonden für die Ladung am Zentralion (z.B. die chemische Verschiebung der Cyclopentadienyl-Protonen im ^{1}H-NMR[42] oder Carbonylfrequenzen[30]),

b) durch die Aufspaltung der IR-Banden der komplexen Anionen bei Koordination über ein Donoratom wegen Erniedrigung der lokalen Symmetrie, z.B. Ref. 88,

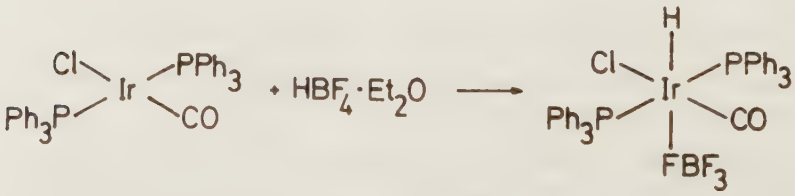
c) Durch die unterschiedliche chemische Verschiebung von koordinierten und übrigen Fluoratomen von komplexen Fluoroanionen bei genügend tiefer Temperatur im ^{19}F-NMR-Spektrum[91],

d) durch die Substitutionsreaktionen, wenn sich die Spezies mit den koordinierten Anionen selbst nicht isolieren lassen,

e) durch die Bindungsabstände aus einer Röntgenstrukturanalyse.

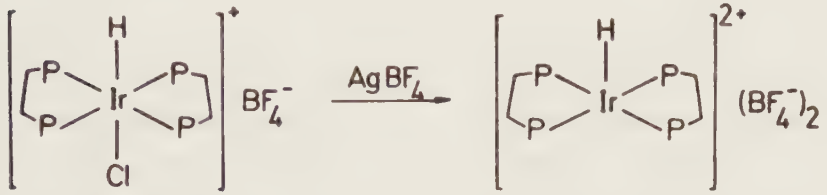
Die oxidative Addition von RX - X ist ein schwach koordinierendes Anion - ist auf einen kleinen Kreis von elektronenreichen d^8- und d^{10}-Übergangsmetallkomplexen beschränkt. Die Triebkraft der Reaktion wird wesentlich von der Bindung des Elektrophils R^+ zum Metallion bestimmt. Wegen ihrer vielfältigen oxidativen Additionsreaktionen ist die Vaska-Verbindung, $(PPh_3)_2(CO)(Cl)Ir$, bekannt[92-94].

Die Addition von HBF_4-Etherat oder $(CH_3)_3O^+BF_4^-$ führt zu stark Lewis-sauren Iridium(III)-Komplexen mit koordiniertem Tetrafluoroborat[75].



Enthält die Iridium(I)-Verbindung stärkere Donoren und ist deshalb elektronenreicher, so entstehen bei der oxidativen Addition

schwächer Lewis-saure Metallkomplexe. Bei der Halogenidabstraktion aus $[(dppe)_2(H)(Cl)Ir]^+BF_4^-$ entsteht ein fünffach koordinierter Iridium(III)-Komplex, in dem trotz der hohen positiven Ladung Tetrafluoroborat nicht koordiniert ist[95].



Der Lewis-saure Charakter, der sich bei der Reaktion mit Aceton, Pyridin, Acetonitril und Kohlenmonoxid zeigt, ist hier schwächer ausgeprägt.

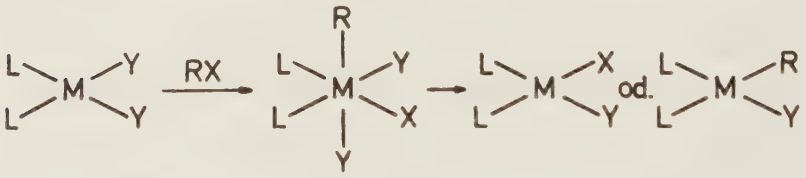
Iridium(I)-Komplexe, die mit Acceptoren substituiert sind, wie zum Beispiel $[(1,5\text{-Cyclooctadien})(PPh_3)_2Ir]^+BF_4^-$, zeigen eine wesentlich geringere Neigung zu oxidativen Reaktionen. Von dieser Verbindung wird HCl nur bis zu einem Gleichgewicht addiert[96]. CH_3J reagiert nicht zum Produkt der oxidativen Addition, sondern zu $[(1,5\text{-Cyclooctadien})(PPh_3)(J)Ir]^+BF_4^-$ [97]. Ist Triphenylphosphan durch den stärker basischen Diphenylmethylphosphan ersetzt, so wird CH_3J wie bei $(PPh_3)_2(CO)(Cl)Ir$ unter Bildung eines Iridium(III)-Komplexes addiert[98].

Rhodium(I)-Komplexe gehen weniger bereitwillig solche oxidativen Additionsreaktionen ein. Die zum Vaska-Komplex analoge Rhodium-Verbindung addiert z.B. HCl nur reversibel [99], während aus dem entsprechenden Iridium(III)-Komplex HCl nur durch starke Basen eliminiert werden kann[100]. Durch Einführung starker Donoren wird zwar die oxidative Addition von Säuren begünstigt, gleich-

zeitig verliert das entstehende Rhodium(III)-System aber den stark Lewis-sauren Charakter und es werden fünffach koordinierte, kationische Komplexe erhalten[101].

Die oxidative Addition von RX - mit X als einem schwach koordinierenden Anion - an Pd(0)-, Pt(0)- (d^{10}), Pd(II)- und Pt(II)-Verbindungen (d^8) ermöglicht die Darstellung von Lewis-sauren d^8- bzw. d^6-Verbindungen dieser Metalle. Voraussetzung bei d^{10}-Komplexen ist dabei, daß sie nicht mehr als zwei 6-Donoren besitzen. Dreifach koordinierte M(0)-Verbindungen ergeben bei der oxidativen Addition stabile planare $16e^-$-Komplexe[102].

Die oxidative Addition an d^8-Komplexe der Metalle dieser Übergangsmetallgruppe ist wegen dem größeren Redoxpotential M(IV)/M(II) deutlich ungünstiger als bei Rh(I) und Ir(I). Daher zieht eine RX-Addition an Pd(II)- oder Pt(II)-Komplexe häufig eine reduktive Eliminierung aus dem entstehenden M(IV)-Komplex nach sich (z.B. Ref. 103,104).



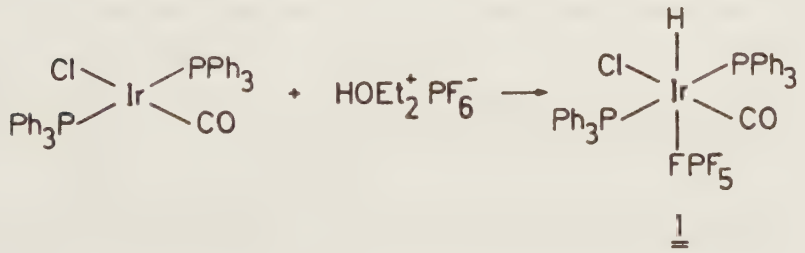
2. Synthese saurer Hydrido-Iridium(III)-Verbindungen

2.1. Einführung

Die Lewis-sauren Eigenschaften eines durch oxidative Addition einer Säure entstandenen Iridium(III)-Hydrids hängen vor allem von den Ligandeneigenschaften des Säureanions ab. Dabei ist erstaunlich, daß die Addition von $HClO_4$ an $(PPh_3)_2(CO)(Cl)Ir$ ein relativ fest an das Iridium(III)-Zentrum gebundenes ClO_4^- ergibt[105]. Starke Lewis-Säuren sind dagegen die Iridium(III)-Hydride, die bei der Addition von HBF_4-Etherat, $HOSO_2CF_3$ und $HOSO_2C_4F_9$ an diesen Iridium(I)-Komplex entstehen[75].
Um die sauren Metallkomplexe isolieren zu können, müssen bei der Reaktion alle Nucleophile ausgeschlossen werden. Die Säuren und das Lösungsmittel müssen wasserfrei sein. Das Lösungsmittel selbst darf keine guten Ligandeneigenschaften aufweisen. Als besonders geeignet haben sich Methylenchlorid, aromatische und aliphatische Kohlenwasserstoffe erwiesen.

2.2. Addition von HPF_6-Etherat an $(PPh_3)_2(CO)(Cl)Ir$:

Die Reaktion von wasserfreiem HPF_6-Etherat mit der Vaska-Verbindung ergibt in CH_2Cl_2 in rascher Reaktion den trans-konfigurierten Komplex 1.



1

Wegen der Reaktion von HPF_6-Etherat mit der Glaswand des Reaktionsgefäßes muß allerdings ein Überschuß verwendet werden. Das überschüssige Dialkyloxonium-Salz kann beim Aufarbeiten nicht ganz abgetrennt werden. Der Überschuß läßt sich weitgehend vermeiden, wenn in einem Teflongefäß gearbeitet wird. Jedoch gelingt hier der absolute Wasserausschluß nicht vollständig.
Die farblose Verbindung 1 ist in CH_2Cl_2 löslich. Im IR-Spektrum zeigt die hohe Lage der ν(CO)-Bande deutlich den Elektronenmangel am Zentralatom. Mit 2072 cm^{-1} liegt sie um 11 cm^{-1} höher als im analogen Tetrafluoroboratkomplex[75]. Im ^{1}H-NMR-Spektrum in CD_2Cl_2 wird ein breites Signal bei -22,6 ppm gefunden, das wahrscheinlich nicht 1 zuzuordnen ist. Für die H-trans-FPF_5-Anordnung würde das Signal des Hydridwasserstoffs bei höherem Feld erwartet[106]. Das Fehlen eines Hydrid-Signals für 1 sowohl in CD_2Cl_2 als auch in CH_2Cl_2 kann am besten durch eine rasche Austauschreaktion mit dem Lösungsmittel erklärt werden.
Die Koordination des Hexafluorophosphat-Ions ergibt sich aus dem IR-Spektrum.

Einfach koordiniertes PF_6^-

Es gibt bisher nur wenige Beispiele, für die eine Koordination von PF_6^- nachgewiesen werden konnte. Im System $(Pyridin)_4M(PF_6)_2$ (M=Cu,Ni) sind die Anionen locker an das Metallion gebunden ("semikoordiniert")[107,108]. In den Verbindungen $Cp(CO)_3M(PF_6)$ (M=Mo,W) wurde die Koordination über ein F-Atom an das Zentralmetall durch das IR-Spektrum bewiesen[31]. Wegen der hohen Lage der (NO)-Valenzschwingung in dem isoelektronischen Komplex $Cp(NO)_2Cr(PF_6)$ vermuten Wojcicki et al. ebenfalls koordiniertes

PF_6^- [41]. Koordiniertes PF_6^- wurde auch von Kawaguchi et al.[46] gefunden. Allerdings wurden hier keine Angaben über das IR-Spektrum oder NMR-Daten gemacht. In der gleichen Arbeit wird auch verbrückendes PF_6^- angenommen. Von Yamamoto et al. wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse ein schwach über zwei F-Atome an einen Ag(I)-Komplex gebundenes PF_6^- nachgewiesen (Ag-F: 267pm)[109]. Beim Übergang vom freien PF_6^--Ion zum einfach über ein F-Atom koordinierten PF_6^- erniedrigt sich die lokale Symmetrie am P-Atom von O_h nach C_{4v}. Dabei wird die F_1-Bande der (PF)-Valenzschwingung in zwei Banden aufgespalten. Die im freien PF_6^--Ion nur Raman-aktiven Banden A_1 und E werden IR-aktiv.

Symmetrie			
O_h	F_1(IR)	A_1(R)	E(R)
C_{4v}	A_1(IR,R) E(IR,R)	A_1(IR,R)	B_1(R) A_1(IR,R)
$K^+PF_6^-$ a)	830cm^{-1}	751cm^{-1}	580cm^{-1}
1	880cm^{-1} 810cm^{-1}	734cm^{-1} b)	488cm^{-1}

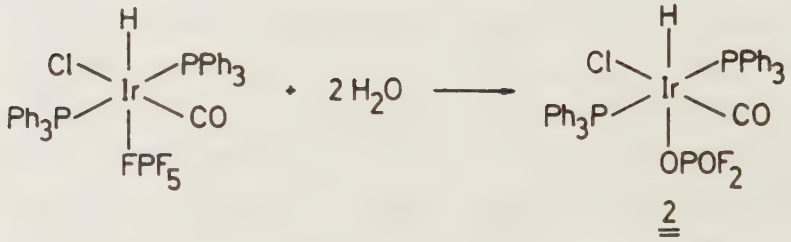
a) Ref. 110 b) von Phosphanbanden überlagert

Die Größe der Aufspaltung der F_1-Bande stimmt gut mit dem Wert für $Cp(CO)_3Mo(FPF_5)$[31] überein.

2.3. Reaktion von 1 mit H_2O: Bildung eines Difluorphosphato-Iridium(III)-Komplexes

Rührt man 1 längere Zeit mit überschüssigem HPF_6-Etherat in CH_2Cl_2 in einem Glasgefäß oder läßt Feuchtigkeit auf festes

oder gelöstes 1 einwirken, so bildet sich der Difluorphosphato-Komplex 2.



Da beim Rühren der Reaktionslösung von 1 auch bei vollständigem Wasserausschluß langsam 2 entsteht, kommt eine Reaktion von HF mit SiO_2 der Glaswand als Wasserquelle in Betracht.

$$4\,HPF_6{\cdot}Et_2O \rightleftharpoons 4\,Et_2O{-}PF_5 + 4\,HF \xrightarrow{SiO_2} 2\,H_2O + SiF_4$$

Festes 1 bildet an der Luft rasch den Aqua-Komplex (vergl. 3.1.). PF_6^--Ionen sind gegenüber Hydrolyse recht stabil. In Gegenwart von Übergangsmetallionen wurde eine schnelle Hydrolyse bereits häufig beobachtet[111-113]. Den ersten "molekularen" PF_2O_2-Komplex $[CpRh(O_2PF_2)_3RhCp]^+$ erhielten P.M. Maitlis et al.[114]. Die Verbindung 2 ist farblos und in CH_2Cl_2 löslich. Das über ein O-Atom koordinierte Difluorphosphat-Ion ist ein wesentlich besserer Donor als das PF_6^--Ion. Deshalb liegt die C-O-Valenzschwingung mit 2054 cm^{-1} deutlich tiefer als bei 1. Die Bildung des PF_2O_2-Komplexes aus 1 kann im IR-Spektrum am Auftauchen dieser ν(CO)-Bande und von zwei ν(PO)-Banden beobachtet werden (siehe Tab. 3).

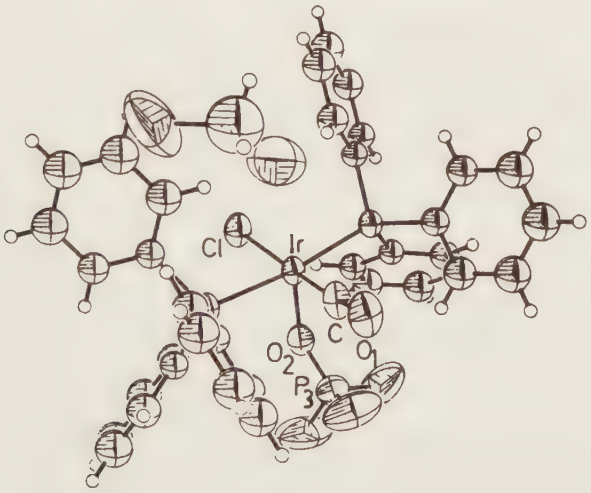
Im ^{31}P-NMR-Spektrum entsteht aus dem Septett des PF_6^--Ions bei

-143,3 ppm ($^{1}J(^{31}P\text{-}F)$ = 714 Hz) ein Triplett bei -21,0 ppm ($^{1}J(^{31}P\text{-}F)$ = 995 Hz). Das ^{19}F-NMR-Signal von 2 ist ein Dublett bei -77,0 ppm.

2.4. Röntgenstrukturanalyse von $(PPh_3)_2(CO)(Cl)(H)Ir(OPOF_2)\cdot CH_2Cl_2$

Beim Eindunsten einer Lösung von 1 mit beschränktem Zutritt von Luftfeuchtigkeit fällt 2 in Form von farblosen Kristallen an. Eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt die aus den IR-Daten abgeleitete Struktur. Insbesondere zeigt sich die trans-Anordnung von Difluorphosphato- und Hydrid-Liganden. Die wichtigsten Abstände und Winkel sind in Tab. 1 und 2 angegeben. Die Röntgenstruktur von $(CO)_3(bipyr)Re(OPOF_2)\cdot CH_2Cl_2$ ergab ganz ähnliche Werte für den koordinierten PO_2F_2-Liganden[112].

Abb. 1



Kristallographische Daten für 2

a = 1013,1 (2) pm b = 1075,6 (4) pm c = 2063,7 (5) pm

α = 74,80 (2) Grad β = 77,80 (2) Grad γ = 64,70 (2) Grad

Raumgruppe P $\bar{1}$

Tab. 1 Wichtige Abstände in 2 (in pm)

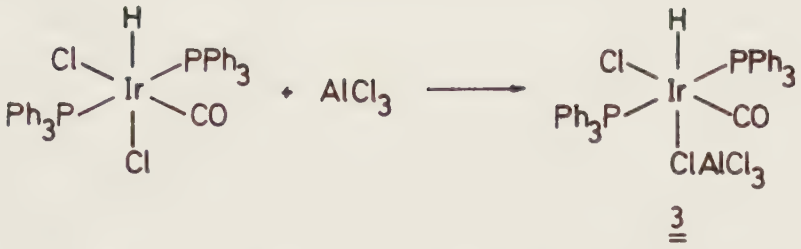
Ir - P_1	237,3 (2)	C_1 - O_1	112,4 (10)
Ir - P_2	236,5 (2)	P_3 - O_2	145,6 (7)
Ir - Cl	238,1 (2)	P_3 - O_3	142,1 (8)
Ir - C_1	183,9 (7)	P_3 - F_1	152,9 (12)
Ir - O_2	220,1 (8)	P_3 - F_2	149,9 (10)

Tab. 2 Wichtige Winkel in 2 (in Grad)

P_1 - Ir - P_2	172,6 (1)	O_2 - Ir - Cl	86,8 (2)
P_1 - Ir - Cl	88,2 (1)	Ir - O_2 - P_3	127,0 (4)
P_2 - Ir - Cl	87,2 (1)	O_2 - P_3 - O_3	122,1 (6)
C_1 - Ir - Cl	175,2 (4)	O_2 - P_3 - F_1	108,3 (4)
Ir - C_1 - O_1	173,5 (10)	O_2 - P_3 - F_2	107,4 (4)
O_2 - Ir - P_1	93,0 (2)	O_3 - P_3 - F_1	108,3 (6)
O_2 - Ir - P_2	92,6 (2)	O_3 - P_3 - F_2	112,0 (5)
O_2 - Ir - C_1	97,8 (4)	F_1 - P_3 - F_2	95,4 (7)

2.5. Umsetzung von $(PPh_3)_2(CO)(Cl)_2(H)Ir$ mit $AlCl_3$: Ein Tetrachloroaluminato-Iridium(III)-Komplex

Eine Suspension von $(PPh_3)_2(CO)(Cl)_2(H)Ir$ in Toluol oder CH_2Cl_2 liefert mit $AlCl_3$ die Verbindung 3.



Durch Umsetzung von Halogenokomplexen mit AlX_3 wurden schon früher Lewis-saure Verbindungen dargestellt[26-30]. Wegen der Labilität der Tetrahalogenoaluminato-Komplexe wurden aber nur wenige Verbindungen dieses Typs isoliert[115-117]. M. Bigorne et al. wiesen die Bildung von $Cp(CO)_2Fe(XAlX_3)$, $L_2(CO)_2Fe(XAlX_3)_2$ und $(CO)_5Mn(XAlX_3)$ in Lösung anhand der Carbonylschwingungen nach[30].

Die farblose Verbindung 3 löst sich gut in CH_2Cl_2 und Toluol. Die ν(CO)-Schwingung erhöht sich bei der Anlagerung von $AlCl_3$ an $(PPh_3)_2(CO)(Cl)_2(H)Ir$ von 2024 cm^{-1} auf 2064 cm^{-1}. Das Signal des Hydridwasserstoffs im ^{1}H-NMR-Spektrum liegt bei -20,75 ppm (Triplett; $^2J(^{31}P\text{-}H) = 11{,}3$ Hz).

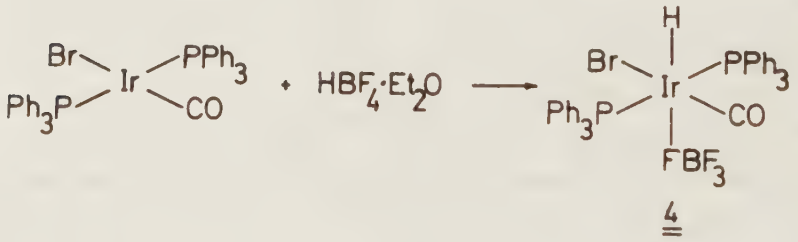
Wegen der großen Zahl von sehr intensiven Absorptionen der Triphenylphosphanliganden im Bereich der (Al-Cl)-Valenzschwingung kann die Koordination des $AlCl_4$-Ions nicht IR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Eine mittelstarke Bande bei 436 cm^{-1}, die eindeutig einer (Al-Cl)-Schwingung zugeordnet werden kann, liegt jedenfalls deutlich unterhalb der F_2-Bande des freien $AlCl_4^-$-Ions bei 490 cm^{-1} [118]. Für ein über ein Cl-Atom koordiniertes $AlCl_4^-$ würde man wegen der Erniedrigung der Symmetrie am Aluminium mindestens drei ν(AlCl)-Banden erwarten.

Symmetrie	
T_D	$F_2(IR,R)$ → $E_1(IR,R)$ + $A_1(IR,R)$; $A_1(R)$ → $A_1'(IR,R)$
C_{3v}	

$AlCl_3$ ist nur schwach an den Chloridliganden des Iridiumkomplexes gebunden. Die Anwesenheit von anderen Basen, wie zum Beispiel Wasser, bewirkt die sofortige Rückbildung des Ausgangskomplexes. Sogar Diethylether reicht aus, um $AlCl_3$ vom Chloroliganden abzuspalten.

2.6. Darstellung von $(PPh_3)_2(CO)(Br)(H)Ir(FBF_3)$

Oxidative Addition von HBF_4-Etherat an $(PPh_3)_2(CO)(Br)Ir$ gibt den zu der entsprechenden Chloroverbindung[75] völlig analogen Tetrafluoroborato-Iridium(III)-Komplex 4.



4

Außer der fehlenden Bande für die Ir-Cl-Valenzschwingung läßt sich 4 durch das IR-Spektrum auch kaum von dieser Verbindung unterscheiden. Die Aufspaltung der $\nu(^{11}BF)$-Banden und die Lage der Carbonylschwingung sind praktisch gleich (siehe Tab. 3). Eine Bande für die Ir-Br-Valenzschwingung, die bei etwa 250 cm^{-1}

erwartet wird, konnte wegen zu geringer Intensität nicht gefunden werden.

Tab. 3 IR-Daten der Verbindungen 1 - 4 (fest in Nujol; in cm^{-1})

Nr.	ν(CO)	ν(IrH)	ν(IrCl)	ν(EX)
1	2072vs	-[a]	328w	880vs,810vs,735sh,487sh (P-F)
2	2054vs	2270w	318w	1310s,1120s (P-O),840vs (P-F)[c]
3	2064vs	2280w	-[b]	436s (Al-Cl)[c]
4	2063vs	-[a]	-[d]	1138s,911s,730m (^{11}B-F)

a) kann wegen zu geringer Intensität nicht angegeben werden

b) zwei Banden im Bereich 300 - 350 cm^{-1}

c) weitere Banden können wegen Überlagerung durch Phosphanbanden nicht angegeben werden

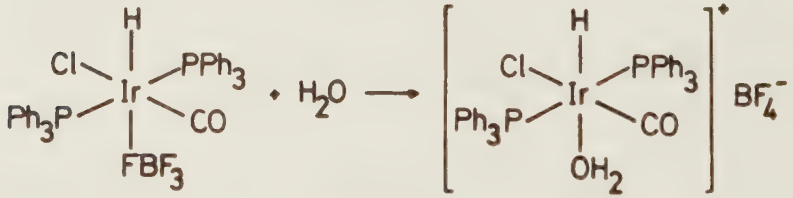
d) die ν(IrBr)-Bande kann wegen zu geringer Intensität nicht angegeben werden

3. Substitutionsreaktionen an $(PPh_3)_2(CO)(Cl)(R)Ir(FBF_3)$ $(R = H,CH_3)$

Der besondere Nutzen der Lewis-sauren Übergangsmetallverbindungen für die präparative metallorganische Chemie liegt in der leichten Substituierbarkeit der schwach koordinierten Anionen selbst durch schwache Nucleophile. Auch an den Verbindungen $(PPh_3)_2(CO)(Cl)(R)Ir(FBF_3)$ $(R = H,CH_3)$ wurde gezeigt, daß bereits bei tiefer Temperatur der Tetrafluoroborato-Ligand durch eine Reihe neutraler und anionischer Liganden substituiert werden kann[75]. Die analogen Verbindungen 1 und 3 sind für die präparative Anwendung wegen der möglichen Reaktionen durch Angriff von Nucleophilen am koordinierten Anion wesentlich weniger geeignet. Beim BF_4-Komplex wurde keine Reaktion von Wasser mit dem Anion selbst beobachtet.

3.1. Reaktion mit H_2O: $[(PPh_3)_2(CO)(Cl)(H)Ir(OH_2)]^+BF_4^-$

Bereits an feuchter Luft wird BF_4^- in $(PPh_3)_2(CO)(Cl)(H)Ir(FBF_3)$ unter Bildung von 5 durch Wasser verdrängt[75].



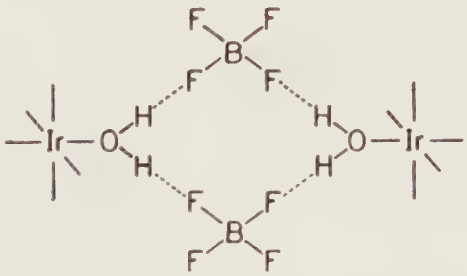
5

Wegen der im IR-Spektrum gefundenen Aufspaltung der $\nu(^{11}BF)$-Banden wurden Wasserstoffbrücken zwischen dem Aqua-Liganden und

dem BF_4-Gegenion angenommen. Ähnliche Aufspaltungen der ^{11}B-F-Valenzschwingungen wurden auch bei anderen Aqua-Komplexen mit BF_4-Gegenionen beobachtet[31,89,119].

Beim langsamen Einengen einer Lösung des Aqua-Komplexes wurden farblose Kristalle von 5 erhalten, die sich für eine Röntgenstrukturbestimmung eigneten.

Die Röntgenstruktur bestätigt das Vorhandensein von Wasserstoffbrückenbindungen. Die Komplexkationen und BF_4-Anionen sind durch Wasserstoffbrücken O-H····F mit O-F-Abständen von 262 und 286 pm zu molekularen cyclischen Dimeren verknüpft. Auch bei verschiedenen Metallfluorid-Hydraten liegen die O-F-Abstände im Bereich von 256 - 286 pm [120].



Das gleiche System von Wasserstoffbrücken wurde in $[(\eta^7\text{-}C_7H_7)(acac)Mo(OH_2)]^+BF_4^-$ gefunden[121]. In $[(PPh_3)_2(CO)_2(H)\text{-}Ru(OH_2)]^+BF_4^- \cdot C_2H_5OH$ ist zusätzlich die Hydroxylgruppe des Solvensmoleküls in das Gerüst der Wasserstoffbrückenbindungen eingebaut[122].

Der Ir-O-Abstand in 5 ist mit 225 pm sehr groß. Hier macht sich der hohe trans-Einfluß des Hydrid-Liganden bemerkbar. Die für einen Iridium-Aqua-Komplex erwartete Ir-O-Bindungslänge wird in der Literatur mit 202 pm angegeben[123]. R.H. Crabtree fand

in $[(PPh_3)_2(H)_2Ir(aceton)_2]^+BF_4^-$, in dem die Aceton-Liganden jeweils trans zu einem Hydrid-Liganden angeordnet sind, mit 222 und 223 pm fast genauso große Ir-O-Abstände wie in 5 [54]. Wichtige Bindungslängen und Winkel von 5 sind in Tab. 4 und 5 angegeben.

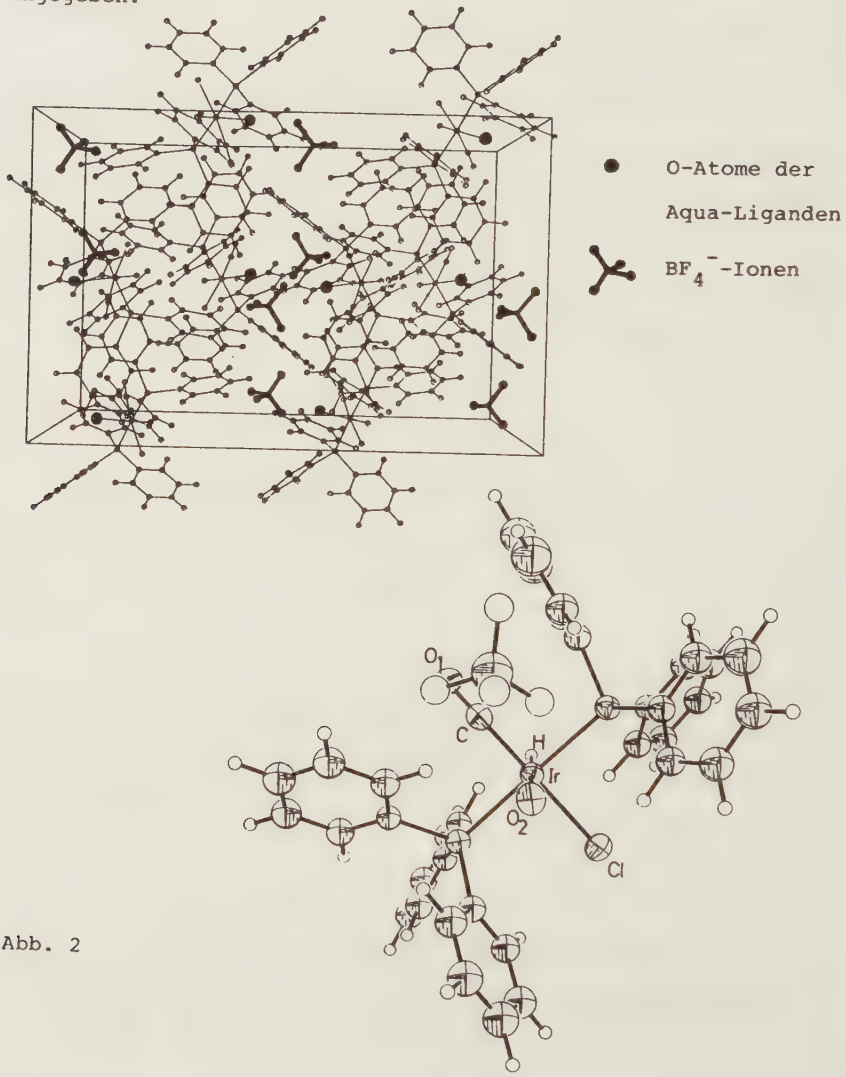


Abb. 2

Tab. 4 Wichtige Abstände in 5 (in pm)

Ir - P_1	239,5 (2)	B - F_1	135,3 (1)
Ir - P_2	238,8 (3)	B - F_2	135,2 (1)
Ir - Cl	236,9 (2)	B - F_3	135,3 (1)
Ir - H	141 (8)	B - F_4	135,3 (1)
Ir - C	184,6 (11)	O_2 - F_3	285,8
Ir - O_2	225,3 (6)	O_2 - F_4	262,0
C - O_1	114 (1)		

Tab. 5 Wichtige Winkel in 5 (in Grad)

P_1 - Ir - P_2	177,1 (1)	O_2 - Ir - C	99,5 (4)
P_1 - Ir - Cl	89,2 (1)	F_1 - B - F_2	109,5 (1)
P_2 - Ir - Cl	89,5 (1)	F_1 - B - F_3	109,5 (1)
C - Ir - P_1	90,1 (3)	F_1 - B - F_4	109,5 (1)
C - Ir - P_2	90,9 (3)	F_2 - B - F_3	109,5 (1)
C - Ir - Cl	173,7 (3)	F_2 - B - F_4	109,5 (1)
O_2 - Ir - Cl	86,6 (2)	F_3 - B - F_4	109,4 (1)
O_2 - Ir - P_1	84,1 (2)	H - Ir - O_2	175 (3)
O_2 - Ir - P_2	98,4 (2)	Ir - C - O_1	176 (1)

Kristallographische Daten für 5

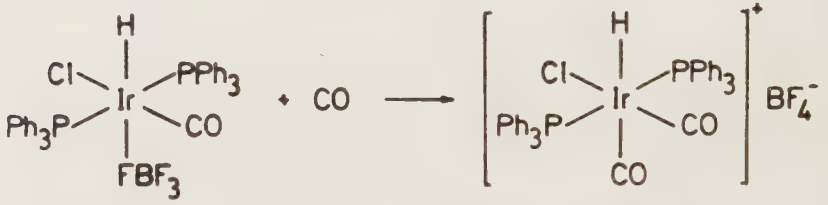
a = 1615,3 (5) pm b = 1731,6 (7) pm 2493,1 (9) pm

Raumgruppe P bca

3.2. Reaktionen mit Kohlenmonoxid

3.2.1. Umsetzung mit $(PPh_3)_2(CO)(Cl)(H)Ir(FBF_3)$

Unter CO-Atmosphäre bildet sich aus einer Suspension von $(PPh_3)_2(CO)(Cl)(H)Ir(FBF_3)$ rasch eine Lösung von 6.

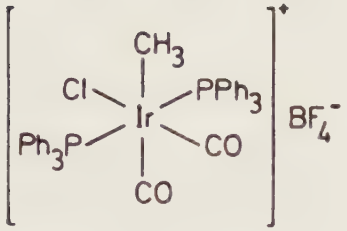


6

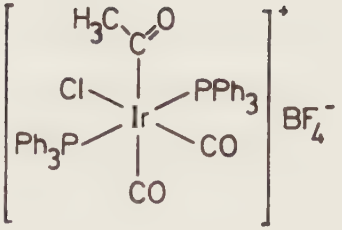
Der farblose Dicarbonyl-Komplex zeigt im IR-Spektrum zwei ν(CO)-Banden bei 2094 und 2124 cm^{-1}. Dadurch wird die cis-Anordnung der beiden Carbonyl-Liganden bestätigt. Wegen der trans-H-CO-Anordnung ist eine Kopplung von ν(CO) mit der Ir-H-Valenzschwingung, die bei 2222 cm^{-1} gefunden wird, nicht auszuschliessen[105,124]. Das ^{1}H-NMR-Signal des Hydridwasserstoffs liegt bei -8,56 ppm (Triplett; $^2J(^{31}P\text{-}H)$ = 11,3 Hz); CD_2Cl_2-Lösung). In Lösung scheint 6 zu stabileren Produkten zu zerfallen. In einigen Fällen konnte dabei $(PPh_3)_2(CO)(Cl)_2(H)Ir$ als eines der Produkte nachgewiesen werden.

3.2.2. Umsetzung mit $(PPh_3)_2(CO)(Cl)(CH_3)Ir(FBF_3)$

Auch $(PPh_3)_2(CO)(Cl)(CH_3)Ir(FBF_3)$ reagiert mit CO (1 bar) zum entsprechenden Dicarbonyl-Komplex 7. Allerdings wird daneben stets das Produkt der CO-Insertion in die Ir-CH_3-Bindung gefunden. Der Acetyl-Komplex 8 konnte durch die (C=O)-Valenzschwingung bei 1725 cm^{-1} und das Signal für die Methylprotonen



7



8

im ^{1}H-NMR-Spektrum bei 2,04 ppm, das als Singulett auftritt, identifiziert werden.

Während die bei der Fischer-Tropsch-Synthese als erster Reaktionsschritt diskutierte Einschiebung von CO in die Metall-H-Bindung nur selten beobachtet wurde [125,126], tritt die Insertion von CO in die Metall-Alkyl-Bindung leicht ein[127]. Der Grund dafür liegt in der im Vergleich zur Metall-H-Bindung wesentlich geringeren Bindungsenergie der Metall-C-Bindung[128].

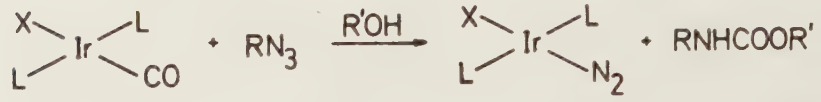
Die Verbindungen 7 und 8 entstanden bei verschiedenen Ansätzen (1 bar CO) jeweils im gleichen Verhältnis von etwa 1 : 2.

Die zu 7 analoge Verbindung $[(PPh_2Me)_2(CO)_2(Cl)(CH_3)Ir]^+PF_6^-$ wurde von H.C. Clark und K.J. Reimer [59] dargestellt. Bei der entsprechenden Rhodium-Verbindung wurde die Insertion von CO in die Rh-CH_3-Bindung gefunden.

4. Darstellung und Reaktionen Lewis-saurer Distickstoff-Iridium(III)-Verbindungen

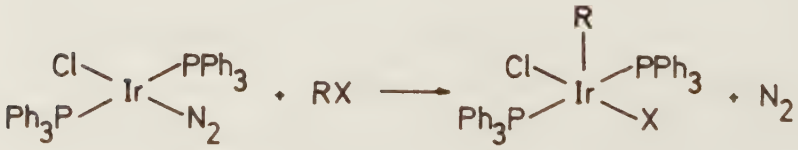
4.1. Einführung und Literaturübersicht

Durch die Reaktion von $L_2(CO)XIr$ mit organischen Aziden sind eine Reihe von Iridium(I)-Distickstoff-Komplexen zugänglich[129-131].



Wie die isoelektronischen Carbonylverbindungen gehen auch diese Verbindungen leicht oxidative Additionsreaktionen ein[132-142]. Da beim Übergang vom Ir(I)- zum Ir(III)-Komplex die Elektronendichte am Metall abnimmt, wird die $d\pi p\pi$-Rückbindung zum π-aciden Liganden geschwächt. Im Vergleich zum CO-Liganden ist der N_2-Ligand sowohl ein schwächerer σ-Donor als auch ein schwächerer π-Acceptor[143,144]. Während die bei der oxidativen Addition entstehenden Iridium(III)-Carbonyl-Verbindungen stabil sind, geht der Distickstoff-Ligand meistens verloren.

Letztere Reaktion wurde häufig zur Darstellung von fünffach koordinierten und damit Lewis-sauren Komplexen genutzt[133-142].



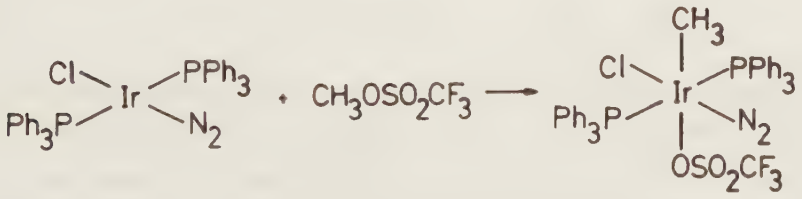
Die Lewis-sauren Eigenschaften dieser Verbindungen wurden von D.M. Blake et al. eingehend untersucht[141].

Beim Erwärmen stabilisieren sich die fünffach koordinierten Acylverbindungen durch Decarbonylierung des Acyl-Liganden[133], die Sulfinato-Komplexe durch Spaltung der C-S-Bindung[134] und es entstehen sechsfach koordinierte Alkyl-Komplexe mit CO bzw. SO_2 als weiterem Liganden.

Bei der oxidativen Addition von HCl an $(PPh_3)_2(N_2)(Cl)Ir$ konnten J. Chatt et al. keinen Distickstoff-Komplex isolieren[132]. Sie beobachteten eine fünffach koordinierte Spezies, die sich durch Reaktion mit dem Lösungsmittel stabilisiert, wenn kein anderer Ligand angeboten wird.

Nur in wenigen Fällen konnten bei der oxidativen Addition an Iridium(I)-Distickstoff-Komplexe Produkte erhalten werden, die den Distickstoff-Liganden noch enthielten[77,145].

Besonders bemerkenswert ist dabei der von D.M. Blake et al. dargestellte Distickstoff-Iridium(III)-Komplex, der durch oxidative Addition von Trifluormethansulfonsäuremethylester an $(PPh_3)_2(N_2)(Cl)Ir$ entsteht[77].



Aus dieser Verbindung konnten durch Substitution des $CF_3SO_3^-$ Ions durch verschiedene Anionen und gleichzeitiger Eliminierung

des N_2-Liganden eine Reihe von fünffach koordinierten Iridium(III)-Komplexen dargestellt werden[142]. Diese reagieren mit CO unter Bildung der oktaedrischen Carbonyl-Komplexe.

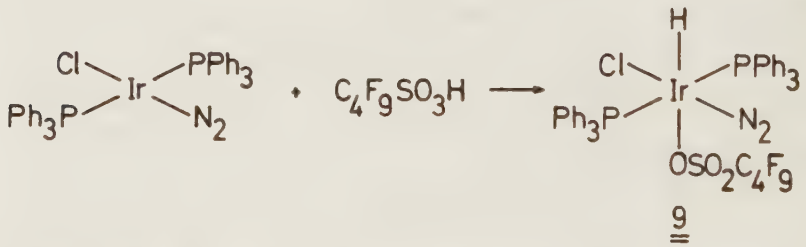
Substitution eines anderen Liganden in einem Distickstoff-Komplex war nur in wenigen Fällen unter Erhalt des N_2-Liganden möglich[145].

Für die Substitution von Distickstoff-Liganden durch gute Donoren gibt es an verschiedenen Übergangsmetall-Komplexen Beispiele[145].

4.2. Addition starker Säuren an $(PPh_3)_2(N_2)(Cl)Ir$

4.2.1. Umsetzung mit $C_4F_9SO_3H$

Die Reaktion von Nonafluorbutansulfonsäure mit $(PPh_3)_2(N_2)(Cl)Ir$ bei -25°C in CH_2Cl_2 ergibt den Distickstoff-Iridium(III)-Komplex **9**.



9

Beim Erwärmen der Lösung auf Raumtemperatur geht der Distickstoff-Ligand als gasförmiges N_2 verloren. Die Bande der NN-Valenzschwingung im IR-Spektrum wird bei 2222 cm^{-1} gefunden und liegt damit um 117 cm^{-1} höher als in der Ausgangsverbindung. Anstelle der zwei Banden für das freie Nonafluorbutansulfonat-Ion treten wegen Erniedrigung der Symmetrie durch die Koordination an das Metall drei Banden für die S-O-Valenz-

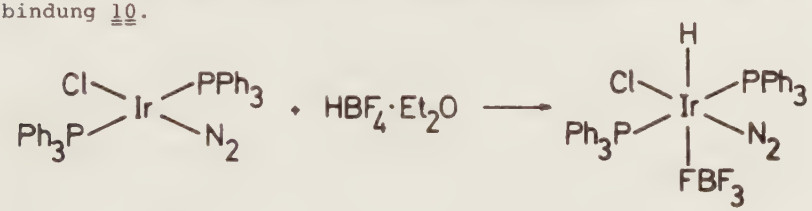
schwingung auf.

Symmetrie		
C_{3v}	E(IR,R)	A_1(IR,R)
C_s	A"(IR,R) A'(IR,R)	A'*(IR,R)
$K^+C_4F_9SO_3^-$	1255 cm^{-1}	1063 cm^{-1}
9	1310 cm^{-1} 1212 cm^{-1}	1038 cm^{-1}

Weitere IR- und NMR-Daten für 9 sind in Tab. 6 und 7 angegeben.

4.2.2. Umsetzung mit HBF_4-Etherat

Bei der analogen Reaktion von HBF_4-Etherat mit $(PPh_3)_2(N_2)(Cl)Ir$ bei -25°C in CH_2Cl_2 entsteht in sehr guten Ausbeuten die Verbindung 10.



10

Im Unterschied zu 9 fällt die Verbindung bei der Darstellung nahezu quantitativ aus der Reaktionslösung aus. Wie bei 9 wird beim Erwärmen der Suspension auf Raumtemperatur rasch N_2 abgespalten. Werden durch sorgfältiges Waschen und Trocknen alle CH_2Cl_2-Spuren entfernt, so ist 10 bis 60°C stabil und kann im Kühlschrank lange Zeit aufbewahrt werden.

Die N-N-Valenzschwingung ist mit 2229 cm^{-1} unseres Wissens die

höchste für einen präparativ zugänglichen Distickstoff-Komplex. Die Koordination des Tetrafluoroborat-Ions wird wieder durch das IR-Spektrum eindeutig bewiesen. Durch Erniedrigung der lokalen Symmetrie am B-Atom wird die F_2-Bande des freien BF_4^--Ions in zwei Banden aufgespalten und die vorher nur Raman-aktive A_1-Bande wird IR-aktiv.

Symmetrie		
T_D	F_2(IR,R)	A_1(R)
C_{3v}	E(IR,R) A_1(IR,R)	A_1'(IR,R)
$Na^+BF_4^-$	1032 cm^{-1}	769 cm^{-1}
10	1129 cm^{-1} 908 cm^{-1}	740 cm^{-1}

Wegen der geringen Löslichkeit von 10 in CH_2Cl_2 findet man im ^{1}H-NMR-Spektrum nur ein schwaches Signal für den Hydridwasserstoff bei -30,3 ppm. Diese starke Hochfeldverschiebung und die hohe Lage der ν(IrH)-Bande beweisen die trans-H-Ir-FBF_3-Struktur.

Der Tetrafluoroborato-Ligand in 10 wird leicht durch Nucleophile verdrängt. 10 ist deshalb äußerst feuchtigkeitsempfindlich.

Die IR- und NMR-Daten von 10 sind in Tab. 6 und 7 angegeben.

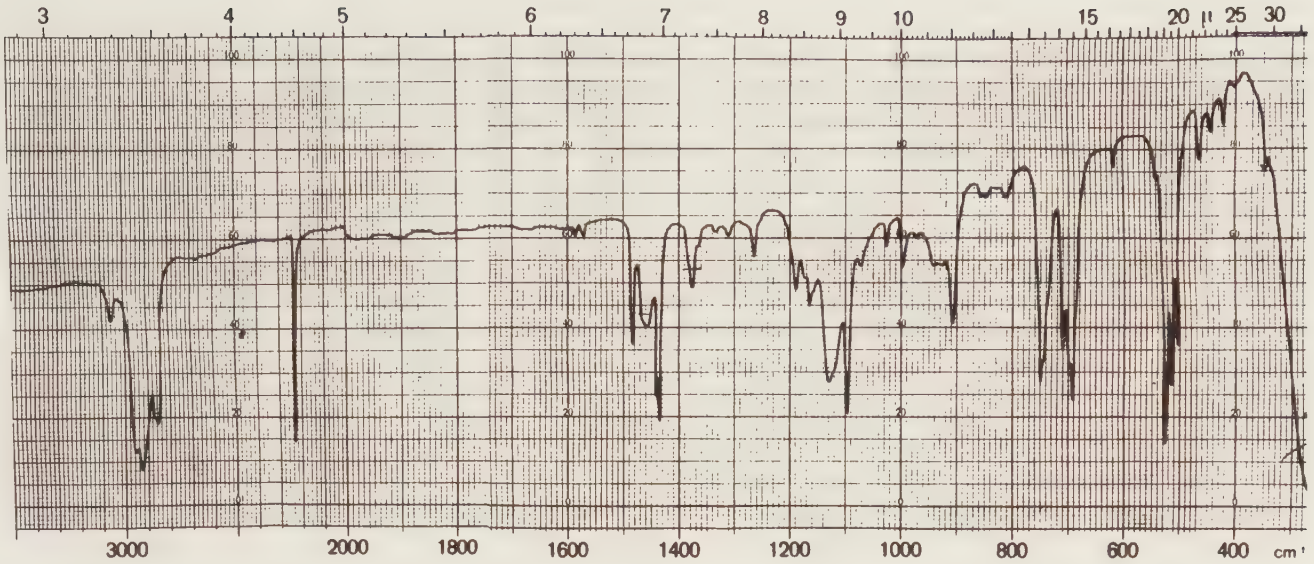
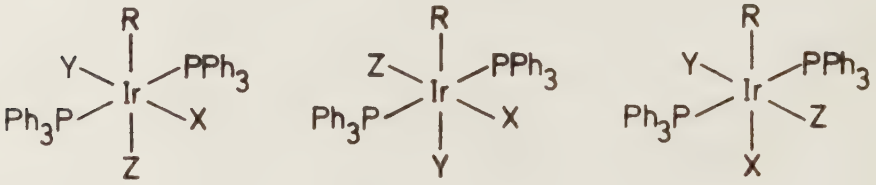


Abb. 3 IR-Spektrum von 10 (in Nujol)

4.3. Stereochemie der Iridium(III)-Verbindungen

Bei der oxidativen Addition einer Verbindung RX an einen quadratisch planaren d^8-Komplex sind 9 verschiedene isomere Produkte möglich. Für trans-Bis(triphenylphosphan)-Iridium(I)-Komplexe bleibt bei der oxidativen Addition im allgemeinen die trans-Stellung der PPh_3-Liganden erhalten[146], so daß nur noch drei geometrische Isomere möglich sind.



Bei der oxidativen Addition wird sowohl eine cis- als auch eine trans-Anordnung der beiden addierten Molekülteile R und X beobachtet[147-149]. Bei der oxidativen Addition von Molekülen mit rein kovalenter R-X Bindung (H_2, Cl_2) wird immer cis-Addition gefunden, wobei ein Dreizentrenübergangszustand und synchrone Bindungsbildung anzunehmen ist. Werden dagegen Verbindungen mit einer polaren oder ionischen RX-Bindung (z.B. HCl, CH_3J) addiert, so wird eine ionische Zwischenstufe angenommen und man kann cis- oder trans-Addition beobachten. In polaren Lösungsmitteln scheint - in Abhängigkeit von den elektrophilen bzw. nucleophilen Eigenschaften von R und X, aber auch des Iridium(I)-Zentrums - der Angriff sowohl von R als auch von X unter Bildung von $[L_4IrR]^+X^-$ bzw. $[L_4IrX]^-R^+$ möglich zu sein[97,150]. Das zweite Teilchen kann, je nach der thermodynamischen Stabilität des entstehenden Iso-

meren in cis- oder trans-Position dazu eintreten. In unpolaren Lösungsmitteln findet man auch bei der Addition von Molekülen mit polarer R-X-Bindung cis-Addition. Die Ausbildung einer ionischen Zwischenstufe ist hier offensichtlich nicht möglich.
Die Frage nach der Stereochemie des Produktes einer oxidativen Addition läßt sich häufig anhand der spektroskopischen Daten beantworten. Bei Iridium(III)-Verbindungen ließen sich Beziehungen finden zwischen der C-O-, Ir-H- und der Ir-Cl-Schwingung und dem trans-Liganden[75,151,152]. Als besonders wertvolles Hilfsmittel bei der Strukturaufklärung von Iridium(III)-Hydrid-Komplexen hat sich die chemische Verschiebung des Hydridwasserstoffs im ^{1}H-NMR-Spektrum und die Ir-H-Valenzschwingung erwiesen[106]. Für gleich strukturierte oktaedrische Komplexe konnte ein linearer Zusammenhang zwischen der Elektronegativität des Donoratoms und der δ(IrH) bzw. der ν(IrH)-Frequenz des trans dazu angeordneten Hydrid-Liganden nachgewiesen werden.
Diese Korrelation war auch bei der Aufklärung der Stereochemie der hier vorgestellten Iridium(III)-Hydride sehr nützlich. Für die Verbindungen 9 und 10 und die daraus durch Substitution des BF_4-Liganden entstandenen Distickstoff-Komplexe konnte damit die erwartete Struktur nachgewiesen werden. Auch für 9 - 15 ergibt sich zwischen der Elektronegativität des trans-Donor-Atoms und der chemischen Verschiebung des Hydridwasserstoffs ein linearer Zusammenhang.
Die starke Abschirmung des Hydridwasserstoffs wird im wesentlichen durch die d-Elektronen des Metalls bewirkt. Eine starke und damit kurze Ir-H-Bindung in diesen Lewis-sauren Iridium(III)-Komplexen führt also zu einer starken Hochfeldverschiebung des

Signals für den Hydridwasserstoff. Der Vergleich der Verbindungen 9 - 15 mit den analogen Carbonylverbindungen zeigt eine stärkere Hochfeldverschiebung bei Ersatz von CO durch N_2 (siehe Abb. 4).

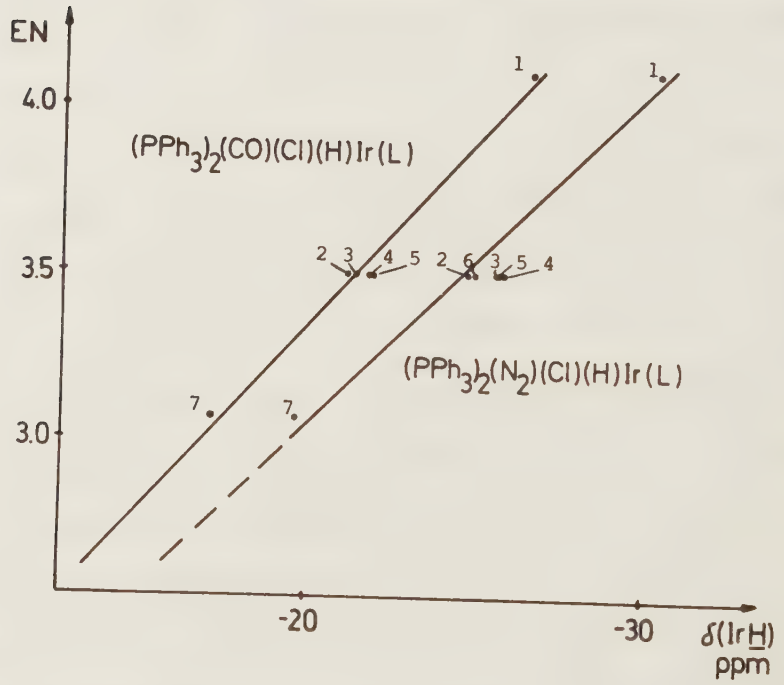


Abb. 4 Chemische Verschiebung des Hydridwasserstoffatoms gegen Elektronegativität des Donoratoms im trans-Liganden L (EN nach Allred-Rochow; L = FBF_3 (1), H_2O (2), Aceton (3), $OSO_2C_4F_9$ (4), THF (5), Methanol (6), Acetonitril (7)).

Diese Beobachtung zeigt, daß N_2 im Vergleich zum CO in diesen Iridium(III)-Komplexen weniger Elektronendichte an das Metall

abzugeben vermag. Besonders deutlich wird dieser Unterschied durch die Lage der ν(IrCl)-Bande. Während sie in $(PPh_3)_2(CO)(Cl)(H)Ir(FBF_3)$ bei 322 cm^{-1} liegt, findet man sie im entsprechenden Distickstoff-Komplex $\underline{\underline{10}}$ bei 349 cm^{-1}. Folglich erweist sich $\underline{\underline{10}}$ durch die höheren Werte für die ν(IrCl)-Bande und δ(Ir$\underline{H}$) als die stärkere Lewis-Säure.

Die Substitution der Tetrafluoroborato-Liganden in den diskutierten Verbindungen wirkt sich auch auf die Lage der ν(CO)- bzw. ν(NN)-Bande im IR-Spektrum aus. Ein Zusammenhang zwischen dieser Größe und der Elektronegativität des Donoratoms wie im ^{1}H-NMR-Spektrum kann hier aber nicht gefunden werden[106].

Wegen der Ähnlichkeit des Bindungssystems in den isoelektronischen Carbonyl- und Distickstoff-Komplexen wirkt sich aber die Variation eines Liganden auf die Lage der ν(CO)- und ν(NN)-Bande gleich aus. Für eine Reihe von Iridium(I)-Komplexen $(PR_3)_2(L)(X)Ir$ (L = CO,N_2) wurde von M. Kubota et al.[153] eine lineare Beziehung zwischen $\nu(CO)/\nu(CO)_{frei}$ und $\nu(NN)/\nu(NN)_{frei}$ festgestellt. Mit den im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Distickstoff-Iridium-Komplexen kann diese Beziehung zwischen ν(NN)-Bande und der ν(CO)-Bande der analogen Carbonyl-Komplexe auf einen größeren Bereich von Iridium-Verbindungen ausgedehnt werden (siehe Abb. 5). Wie der Übergang zu Iridium(III)-Komplexen zeigt, wirkt sich auch die Erhöhung der Oxidationsstufe gleich auf die Lage der ν(CO)- und ν(NN)-Bande aus.

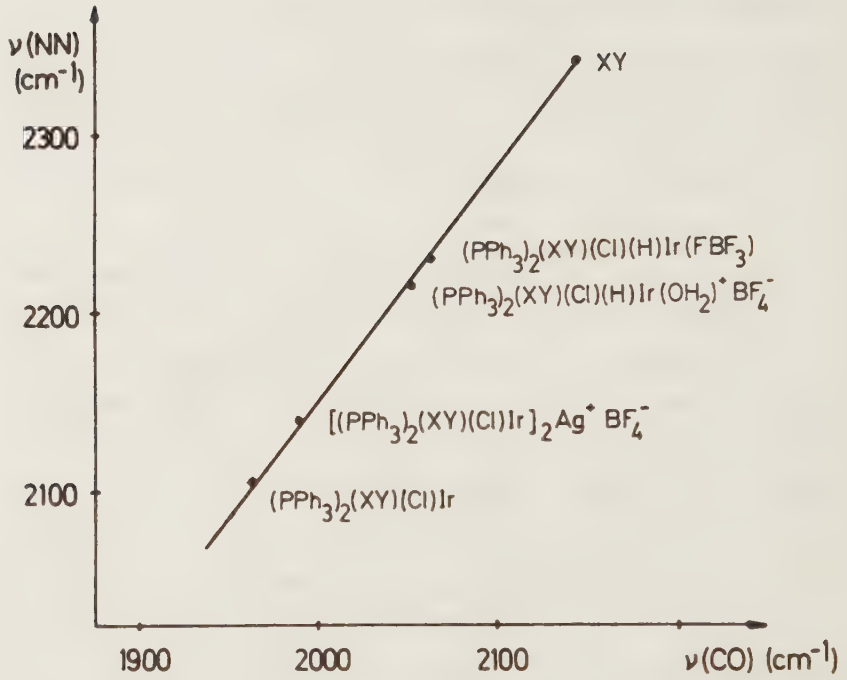


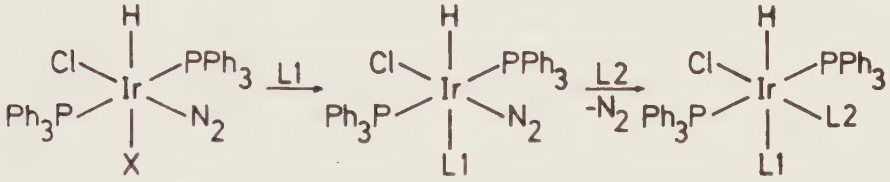
Abb. 5 ν(CO)- gegen ν(NN)-Frequenz in den gleichkonfigurierten Carbonyl- und Distickstoff-Verbindungen

4.4. Reaktionen der Lewis-sauren Distickstoff-Iridium(III)-Verbindungen 9 und 10.

4.4.1. Einführung

Wie in den analogen Carbonyl-Komplexen kann auch in 9 und 10 der Nonafluorbutansulfonato- bzw. Tetrafluoroborat-Ligand durch Neutralliganden oder Anionen substituiert werden. Da diese Reaktion bereits bei tiefer Temperatur erfolgt, ist es möglich, eine Reihe von gleichkonfigurierten Distickstoff-Iridium(III)-Komplexen darzustellen. Normalerweise sind solche Metathese-Reaktionen

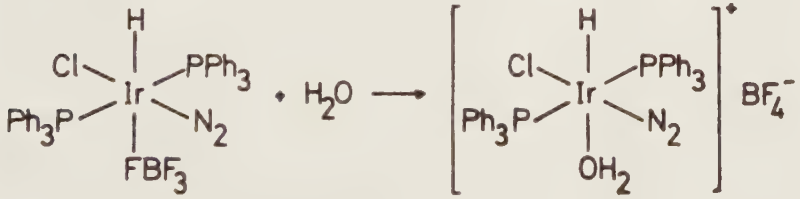
wegen der Labilität von Distickstoff-Komplexen nicht möglich. In den durch Substitution entstehenden Iridium(III)-Komplexen ist der Distickstoff-Ligand ebenfalls nur schwach gebunden und tritt bereits bei tiefer Temperatur leicht aus. So wird eine weitere Koordinationsstelle frei, die für Reaktionen zur Verfügung steht.



4.4.2. Kationische Distickstoff-Iridium(III)-Komplexe durch Substitutionsreaktionen von 10

4.4.2.1. Umsetzung mit H_2O

Aus 10 entsteht in einer wasserhaltigen Argonatmosphäre der Aqua-Komplex 11.



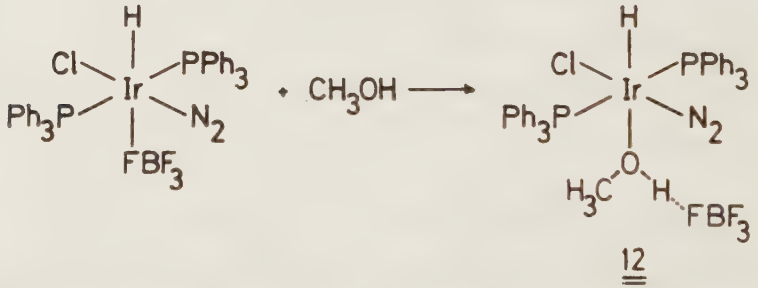
11

Durch überschüssiges Wasser wird wie beim entsprechenden Carbonyl-Komplex das (Ir)-H-Atom unter reduktiver Eliminierung von HBF_4 abgespalten. Die Koordination des H_2O-Moleküls führt zu

zwei ν(OH)-Banden, die im Vergleich zu freiem Wasser bathochrom verschoben sind. Die Aufspaltung der ^{11}B-F-Valenzschwingung ($\nu(^{11}BF)$: 971, 1053, 1105 cm^{-1}) läßt auf Wasserstoffbrücken zwischen dem BF_4-Ion und dem Aqua-Liganden schließen, wie sie durch die Röntgenstruktur von 5 nachgewiesen wurden.
Die farblose Verbindung 10 ist längere Zeit bei Raumtemperatur stabil. Die ν(NN)-Bande erscheint bei 2215 cm^{-1}. Das Triplett des Hydridwasserstoffs im ^{1}H-NMR-Spektrum wird bei -24,72 ppm gefunden. Die IR- und NMR-Daten von 11 sind in Tab. 6 und 7 angegeben.

4.4.2.2. Umsetzung mit CH_3OH

Durch die Reaktion von 10 mit CH_3OH bei tiefer Temperatur erhält man den farblosen, in CH_2Cl_2 gut löslichen Methanol-Komplex 12.



12

Im IR-Spektrum der Verbindung 12 deutet eine geringe Aufspaltung der $\nu(^{11}BF)$-Bande auf das Vorhandensein von Wasserstoffbrücken hin. Im Methanol-Komplex kann nur eine Wasserstoffbrücke zum BF_4-Ion gebildet werden.
Im Festkörper bleibt der N_2-Ligand (ν(NN): 2225 cm^{-1}) beim Erwärmen auf Raumtemperatur erhalten. Weitere IR- und NMR-Daten sind in Tab. 6 und 7 angegeben.

Nr.	Verbindung	ν(NN)	ν(IrH)	ν(IrCl)	ν(Ligand)
9	$(PPh_3)_2(N_2)(Cl)(H)Ir(OSO_2C_4F_9)$	2222s	2310vw	338vw	1310s,1212vs,1038s (SO)
10	$(PPh_3)_2(N_2)(Cl)(H)Ir(FBF_3)$	2229s	2310vw	349w	1129s,908s,740sh (^{11}BF)
11	$[(PPh_3)_2(N_2)(Cl)(H)Ir(OH_2)]^+BF_4^-$	2215s	2301m	349w	3420m,3350m (OH)
12	$[(PPh_3)_2(N_2)(Cl)(H)Ir(HOCH_3)]^+BF_4^-$	2225s	2255m	352w	3370br (OH)
16	$[(PPh_3)_2(N_2)(Cl)(H)Ir(CO)]^+BF_4^-$	2177s[a)]	2265s[a)]	339w	2090s (CO)
25	$[(PPh_3)_2(N_2)(Cl)(H)Ir(9\text{-Me-Gua})]^+ C_4F_9SO_3^-$	2243s	2222m	318w	1702s (CO), 1659vs, 1640sh,1602vs,1576vs, 1549m (CN,C=C,δNH_2)

a) eindeutige Zuordnung wegen möglicher Kopplung der Schwingungen nicht möglich

Tab. 6 IR-Daten der Lewis-sauren Distickstoff-Iridium(III)-Verbindungen 9 und 10 und einiger Substitutionsprodukte (fest in Nujol; in cm^{-1})

Nr.	Verbindung	δ(Ir<u>H</u>)	J(^{31}P-Ir-H)	δ(H_{Ligand})
9	$(PPh_3)_2(N_2)(Cl)(H)Ir(OSO_2C_4F_9)$	-25,80 t [a]	12,1	-
10	$(PPh_3)_2(N_2)(Cl)(H)Ir(FBF_3)$ H_2O	-30,3 m [a]	-	-
				1,51
11	$[(PPh_3)_2(N_2)(Cl)(H)Ir(OH_2)]^+BF_4^-$ CH_3OH	-24,72 t [a]	11,5	3,91
				3,5 (CH_3)
12	$[(PPh_3)_2(N_2)(Cl)(H)Ir(HOCH_3)]^+BF_4^-$	-24,94 t [a]	11,3	2,21 (CH_3)
				5,1 (OH)
	$(CH_3)_2CO$			2,07
13	$[(PPh_3)_2(N_2)(Cl)(H)Ir(OC_3H_6)]^+BF_4^-$	-25,71 t [a]	11,0	1,58
	OC_4H_8			3,75; 1,85
14	$[(PPh_3)_2(N_2)(Cl)(H)Ir(OC_4H_8)]^+BF_4^-$	-25,78 t [a]	11,9	3,32; 1,39
	CH_3CN			1,97
15	$[(PPh_3)_2(N_2)(Cl)(H)Ir(NCCH_3)]^+BF_4^-$	-18,97 t [a]	11,0	1,94
16	$[(PPh_3)_2(N_2)(Cl)(H)Ir(CO)]^+BF_4^-$	-9,25 t [a]	11,3	-

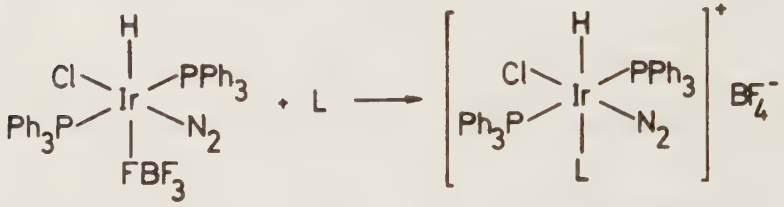
	C_2H_4			5,38
17	$[(PPh_3)_2(N_2)(Cl)(H)Ir(C_2H_4)]^+BF_4^-$	-8,84 b)	-	4,40
18a	$[(PPh_3)_3(Cl)(H)Ir]^+BF_4^-$	-21,17 q	16,0	-
19a	$[(Ph_2PCH_2CH_2PPh_2)_2(Cl)(H)Ir]^+BF_4^-$	-19,11 quin	12,4	2,42 (CH_2)
	$(CH_3)_2CO$			2,07
20	$[(PPh_3)_2(Cl)(H)Ir(OC_3H_6)_2]^+BF_4^-$	-29,8 t	14	1,34; 1,92
	CH_3CN			1,97
21	$[(PPh_3)_2(Cl)(H)Ir(NCCH_3)_2]^+BF_4^-$	-20,73 t	12,4	1,90; 1,55
22	$(PPh_3)_2(Cl)(H)Ir(S_2CN(C_2H_5)_2)$	-18,66 t	14,0	0,78; 0,68 (CH_3)
				3,01; 2,74 (CH_2)
23	$(PPh_3)_2(Cl)(H)Ir(O_2CCH(C_3H_7)NH_2)$	-18,90 t	15,9	0,31; -0,11 (CH_3)
				3,01; 3,10 (NH_2)
				1,6 - 2,1 (CH-CH)

a) gemessen bei 240 K b) im Gemisch mit 11 bei 240 K

Tab. 7 ^{1}H-NMR-Daten der Verbindungen 9 - 23 und der freien Liganden in CD_2Cl_2 (in ppm; bezogen auf $CHDCl_2$ = 5,33 ppm; Kopplungskonstanten in Hz)

4.4.2.3. Umsetzung mit koordinierenden Lösungsmitteln (Aceton, Tetrahydrofuran, Acetonitril)

Gibt man zu einer Suspension von 10 eine stöchiometrische Menge eines koordinierenden Lösungsmittels (Aceton, THF, Acetonitril), so erhält man sofort eine klare, nahezu farblose Lösung der kationischen Solvenskomplexe 13 - 15.

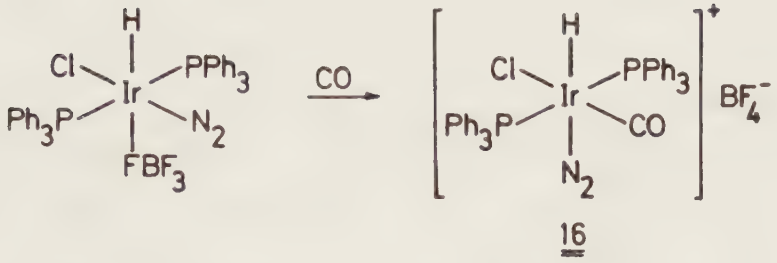


13 L = $OC(CH_3)_2$
14 L = OC_4H_8
15 L = $NCCH_3$

Die Verbindungen 13 - 15 wurden ^{1}H-NMR-spektroskopisch nachgewiesen (siehe Tab. 7). Die chemische Verschiebung des Hydridwasserstoffs ist wie bei den entsprechenden Carbonyl-Komplexen[75] der Elektronegativität des Donoratoms proportional. Deshalb wird eine H-trans-L-Struktur angenommen.

4.4.2.4. Umsetzung mit CO

Kohlenmonoxid vermag bei tiefer Temperatur rasch den Tetrafluoroborato-, nicht aber den N_2-Liganden zu substituieren. Man erhält die Verbindung 16, die einen Distickstoff- und einen Carbonyl-Liganden nebeneinander enthält.

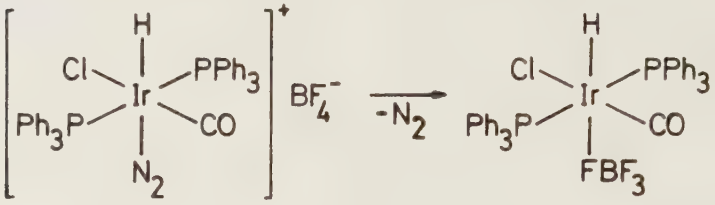


16

Im ^{1}H-NMR-Spektrum findet man nur ein Triplett bei -9,25 ppm ($^{2}J_{PH}$= 11,3 Hz) für das Hydridwasserstoffatom. Es liegt somit kein Gemisch von geometrischen Isomeren vor. 16 zeigt im IR-Spektrum drei mittelstarke Banden im Bereich 2000 - 2300 cm^{-1} für die Ir-H-, N-N- und C-O-Valenzschwingung. Davon muß die Bande bei 2090 cm^{-1} der C-O-Schwingung zugeordnet werden, die wegen ihrer relativ hohen Lage kaum mit den beiden anderen Schwingungen gekoppelt zu sein scheint. Die hohe Lage weist auf eine cis-H-CO-Stellung hin, da bei einer trans-H-CO-Struktur wegen des Donorcharakters des Hydrids eine stärkere Ir-CO-Rückbindung zu erwarten wäre. Die hohe Lage der ν(IrCl)-Bande spricht gegen eine trans-H-Cl-Anordnung. Damit ergibt sich für 16 die angegebene Struktur, bei der eine Kopplung von Ir-H- und N-N-Schwingung anzunehmen ist. Die IR- und ^{1}H-NMR-Daten sind in Tab. 6 und 7 angegeben.

Bei Raumtemperatur verliert 16 rasch den N_2-Liganden. Die dadurch entstehende Koordinationslücke wird durch die Koordination des BF_4-Gegenions geschlossen. Im IR-Spektrum kann dieser Vorgang am Verschwinden der Banden von 16 und am Anwachsen der neuen ν(CO)-Bande und der Banden von koordiniertem Tetrafluoroborat beobachtet werden (siehe Abb. 6). Die IR-Daten des Produktes

stimmen mit denen der aus dem Vaska-Komplex und HBF_4-Etherat erhaltenen Verbindung $(PPh_3)_2(CO)(Cl)(H)Ir(FBF_3)$ überein[75].



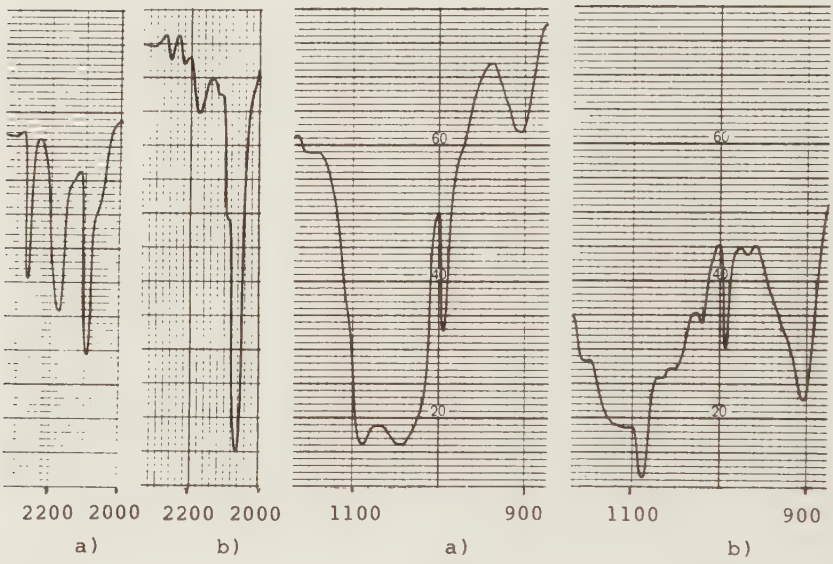
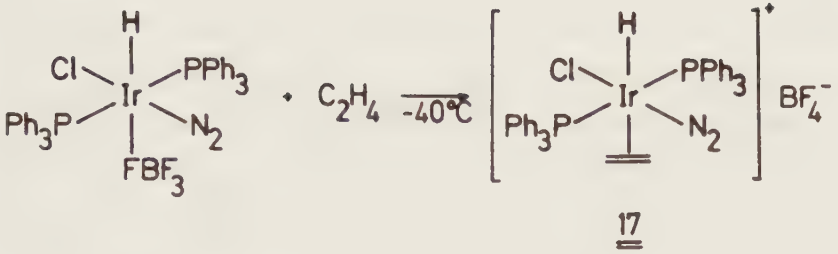


Abb. 6 Abspaltung von N_2 aus 16 a) nach 3 min b) nach 35 min

4.4.2.5. Umsetzung mit Ethylen

Bei der Reaktion von Ethylen mit einer Suspension von 10 bei -40°C erhält man eine klare Lösung von 17.



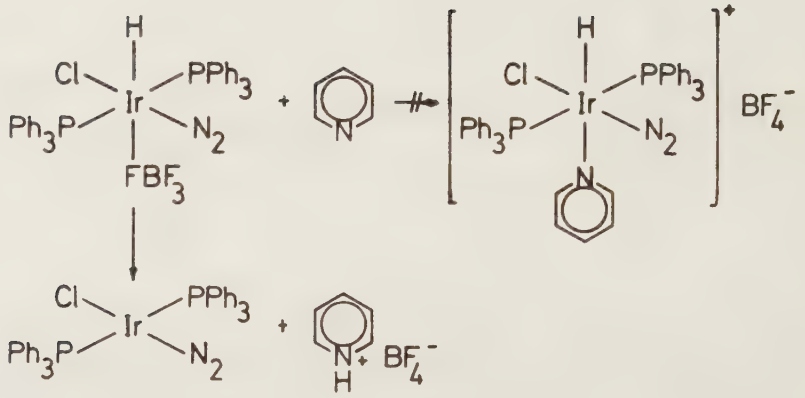
17

Wegen der Labilität des Ethylen- und des Distickstoff-Liganden kann 17 nicht durch das IR-Spektrum charakterisiert werden. Hier können nur die aus einem NMR-Versuch gewonnenen ^{1}H-NMR-Daten angegeben werden (siehe Tab. 7).

Der analoge Carbonyl-Komplex $[(PPh_3)_2(CO)(Cl)(H)Ir(C_2H_4)]^+BF_4^-$ wurde kürzlich als erstes Beispiel für einen Hydrido-Monoolefin-d^6-Metallkomplex vorgestellt[6]. Inzwischen gibt es auch einige Beispiele für das Gleichgewicht zwischen einem Hydrido-Olefin- und einem Alkyl-Komplex[7,154]. Solche Systeme sind gute Modelle für die Zwischenstufen der homogenen katalytischen Hydrierung von Olefinen.

4.4.2.6. Umsetzung mit Pyridin

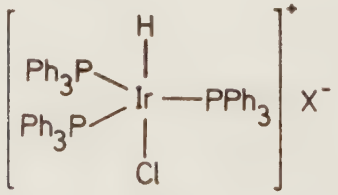
Bei der Reaktion von 10 mit einer stöchiometrischen Menge Pyridin in CH_2Cl_2 entsteht eine Mischung aus $(PPh_3)_2(N_2)(Cl)Ir$ und $C_5H_5NH^+BF_4^-$. Da bei $(PPh_3)_2(CO)(Cl)(H)Ir(FBF_3)$ neben dem Produkt der reduktiven Eliminierung auch das Substitutionsprodukt mit Pyridin gefunden wird[75], ist 10 offensichtlich die stärkere Brönsted-Säure.

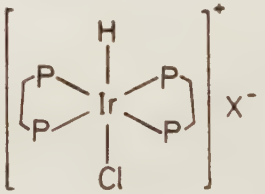


4.4.3. Substitutions-Reaktionen von 9 und 10 unter Austritt des Distickstoff-Liganden

4.4.3.1. Umsetzung mit Phosphanen

Phosphane reagieren mit 9 und 10 schon bei tiefer Temperatur unter Substitution des BF_4^- und des N_2-Liganden. Mit Triphenylphosphan entsteht dabei der fünffach koordinierte Komplex 18. Überschüssiges 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan verdrängt auch die Triphenylphosphan-Liganden unter Bildung der bekannten Verbindung 19 [155,156].





X = BF_4 18a

$C_4F_9SO_3$ 18b

19a

19b

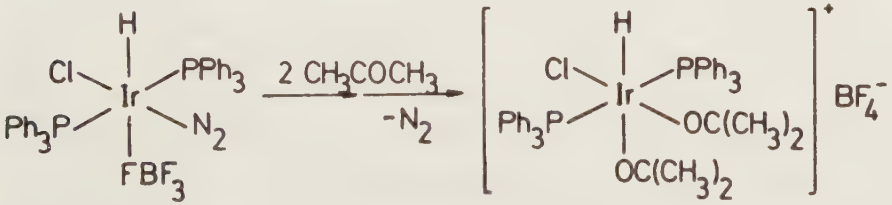
18 liefert auch mit überschüssigem Triphenylphosphan nicht den elektronisch gesättigten, oktaedrischen Komplex. Der Grund dafür dürfte der große Platzbedarf der Triphenylphosphan-Liganden sein. Die bei der Bildung von 18 und 19 entstehenden Lösungen sind orange bis rot gefärbt. Diese Färbung könnte durch kleine Mengen von Iridium(I)-Phosphan-Komplexen verursacht werden, die mit 18 und 19 im Gleichgewicht stehen.

$$(PR_3)_nIr(H)(Cl)^{\bullet} + PR_3 \rightleftharpoons (PR_3)_nIr^{\bullet} + HPR_3^{\bullet}Cl^-$$

Die Struktur von 18 und 19 kann anhand der ^1H- und ^{31}P-NMR-Spektren nachgewiesen werden. Ein Quartett für 18 bzw. ein Quintett für 19 im ^1H-NMR-Spektrum werden durch Kopplung mit drei bzw. vier äquivalenten ^{31}P-Atomen erzeugt. Im ^1H-entkoppelten ^{31}P-NMR-Spektrum wird für 18 und 19 jeweils ein Singulett gefunden. Die IR- und ^1H-NMR-Daten sind in Tab. 11 und 7 angegeben.

4.4.3.2. Umsetzung mit Aceton

Wird bei tiefer Temperatur eine Suspension von 10 in CH_2Cl_2 mit zwei Äquivalenten Aceton umgesetzt, so erhält man eine Lösung von 13. Beim Erwärmen auf Raumtemperatur entsteht unter Abspaltung von N_2 der Bis(aceton)-Komplex 20.

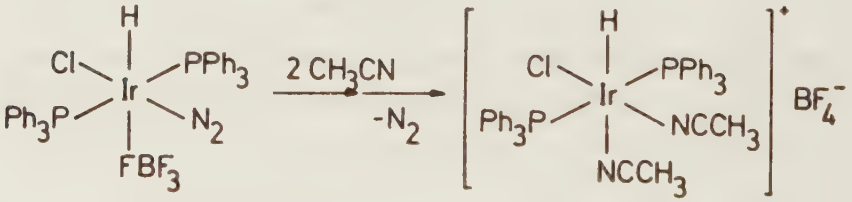


20

Für die beiden koordinierten Aceton-Liganden findet man sowohl zwei ν(C=O)-Banden als auch zwei Signale im ^{1}H-NMR-Spektrum. Daher kann es sich nur um die für 20 angegebene cis-Anordnung der Aceton-Liganden handeln. Die ν(CO)-Banden für die koordinierten Carbonylgruppen sind mit 1634 und 1673 cm^{-1} gegenüber freiem Aceton zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben. Die stark verschiedenen Werte für die beiden Aceton-Liganden resultieren aus dem sehr unterschiedlichen trans-Einfluß von Hydrid- und Chlorid-Liganden. Das Signal des Hydridwasserstoffatoms im ^{1}H-NMR-Spektrum liegt bei -29,8 ppm (Triplett; $^2J(^{31}P\text{-}H)$= 14 Hz). Die Methylgruppen der Aceton-Liganden ergeben je ein Singulett bei 1,34 und 1,92 ppm.

4.4.3.3. Umsetzung mit Acetonitril

Analog zur Bildung von 20 führt die Reaktion von Acetonitril mit 10 bei tiefer Temperatur und anschließendem Erwärmen auf Raumtemperatur zu 21.



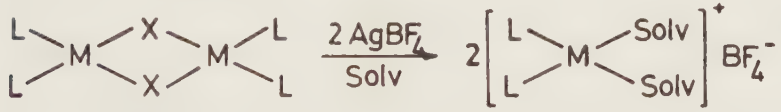
21

Das Signal des Hydridwasserstoffs im ^{1}H-NMR-Spektrum liegt bei -20,73 ppm (Triplett; $^2J(^{31}P\text{-}H)$= 12,4 Hz). Die beiden Methylgruppen der nicht äquivalenten Acetonitril-Liganden absorbieren bei 1,55 und 1,90 ppm. Für 21 ist deshalb ebenfalls eine cis-

Anordnung der beiden Solvensmoleküle anzunehmen.

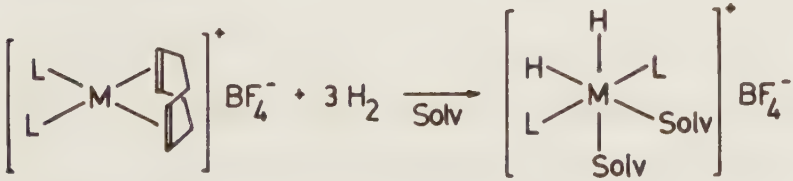
Die Absorptionen der Acetonitril-Liganden im IR-Spektrum sind nur sehr schwach. Die IR- und ^{1}H-NMR-Daten sind in Tab. 7 und 11 angegeben.

Bis(solvens)-Komplexe entstehen ganz allgemein, wenn bei Reaktionen in koordinierenden Lösungsmitteln zwei freie Koordinationsstellen entstehen. Beispiele dafür sind die Abstraktion von Halogenidliganden aus halogenidverbrückten Komplexen[157], die gleichzeitige Abstraktion von zwei Liganden[45] oder die hydrierende Abspaltung eines Diolefin-Liganden[158-160].



M = Rh, Ir

M = Pd, Pt



M = Rh, Ir

Bei der letztgenannten Reaktion wurden Dihydrido-Iridium(III)-Verbindungen erhalten, die sich besonders gut mit den hier dargestellten Bis(solvens)-Komplexen vergleichen lassen. Wegen gleicher trans-Liganden sind in diesen Verbindungen sowohl die beiden Solvens-Liganden als auch die Hydrid-Liganden äquivalent und ergeben deshalb nur ein Signal im ^{1}H-NMR-Spektrum für die Liganden-Protonen und die beiden Hydridwasserstoffatome.

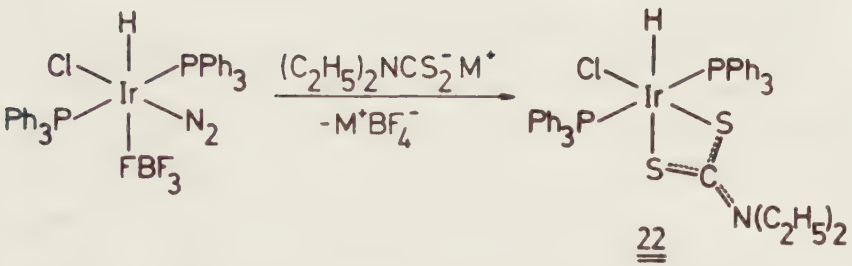
Verbindung	δ(IrH)	δ(Ligand)	ν(IrH)	ν(CO)/ν(CN)
20	-29,8	1,34;1,92	2295	1634,1673
$[(PPh_3)_2(H)_2Ir(aceton)_2]^+$ a)	-27,6	1,8	2257	1666,1713
21	-20,7	1,90;1,55	2250	2290,2310
$[(PPh_3)_2(H)_2Ir(NCCH_3)_2]^+$ a)	-20,5	1,7	2207	2315

a) siehe Ref. 158

Tab. 8 IR- und NMR-Daten von 20, 21 und vergleichbaren Bis-(solvens)-Iridium(III)-Komplexen.

4.4.3.4. Umsetzung mit Natrium-N,N-Diethyl-dithiocarbamat

Bei der Reaktion von 10 mit Natrium-N,N-Diethyl-dithiocarbamat bei tiefer Temperatur in CH_2Cl_2 wird das BF_4-Ion und beim Erwärmen auf Raumtemperatur auch der N_2-Ligand (Gasentwicklung) ersetzt. Es entsteht das hellgelbe und in CH_2Cl_2 gut lösliche 22. Für 22 ist nur die angegebene Struktur möglich, wenn die trans-Anordnung der Phosphan-Liganden bei der Reaktion erhalten bleibt. Die spektroskopischen Daten bestätigen die angenommene Struktur.

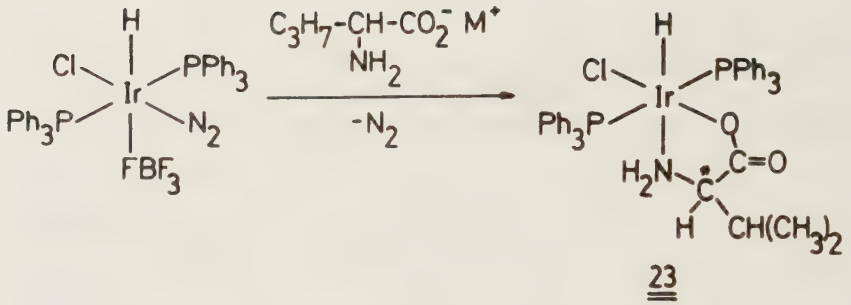


22

Das über die beiden S-Donoratome an das Metall koordinierte N,N-Diethyl-dithiocarbamat-Ion zeigt im IR-Spektrum eine Bande bei 1510 cm^{-1} für die C-N-Schwingung. Der hohe Doppelbindungscharakter dieser Bindung ist der Grund für die gehinderte Rotation, die Nichtäquivalenz der beiden Ethyl-Gruppen des Liganden im ^{1}H-NMR-Spektrum bedingt. Das Signal des Hydridwasserstoffatoms liegt bei -18,66 ppm (Triplett; $^{2}J(^{31}P\text{-}H) = 14{,}0$ Hz). Weitere IR- und ^{1}H-NMR-Daten sind in Tab. 7 und 11 aufgeführt. Der strukturell eng mit 22 verwandte Komplex $(PPh_3)_2(H)_2Ir(S_2CNEt_2)$ stimmt in seinen spektroskopischen Daten gut mit 22 überein[161,162].

4.4.3.5. Umsetzung mit L-Valinat-Ionen

Alkalimetall-L-Valin-Salze reagieren mit 10 in CH_2Cl_2 bei -25°C nur sehr langsam unter Substitution des BF_4-Ions zum Valinato-Komplex. Beim Erwärmen der Suspension auf Raumtemperatur wird wieder N_2 eliminiert, so daß eine weitere Koordinationsstelle für die zweite Donorfunktion des zweizähnigen Valinat-Liganden frei wird. Der ungeladene Chelatkomplex 23 ist sehr gut in CH_2Cl_2 löslich und kristallisiert erst nach Zugabe von viel n-Pentan in Form von hellgelben Kristallen aus.



23

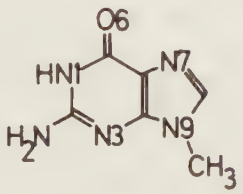
Die Koordination des L-Valinat-Ions in 23 über die Amino- und die Carboxylat-Gruppe an das Metall kann durch das IR-Spektrum nachgewiesen werden. Bei der Koordination wird die Frequenz der ν(NH)-Schwingungen abgesenkt und die beiden ν(CO)-Banden werden im Vergleich zum unkoordinierten Liganden stärker aufgespalten[163]. Die ν_{as}(CO)-Streckschwingung wird dabei von 1582 cm^{-1} auf 1649 cm^{-1} erhöht. Die Lage des Hydridsignals im ^{1}H-NMR-Spektrum bei -18,90 ppm und der Ir-Cl-Schwingung bei 310 cm^{-1} geben keinen eindeutigen Aufschluß über die Stereochemie von 23. Allerdings liegt das ^{1}H-NMR-Signal des Hydridwasserstoffs in einem Bereich, der für eine trans-H-Ir-N-Struktur charakteristisch ist[106]. Auch die relativ hochliegende Ir-Cl-Valenzschwingung deutet auf einen schwachen Donor mit geringem trans-Einfluß hin. Die angegebene Struktur für 23 trifft deshalb eher zu als die mit H-trans-O-Anordnung.

Das im Valinat-Liganden vorhandene Chiralitätszentrum erzeugt an der Isopropyl- und Aminogruppe diastereotope Protonen. Die ^{1}H-NMR-Signale der dadurch nichtäquivalenten Methylgruppen sind - wahrscheinlich wegen enger Kontakte mit Phenylringen der Phosphanliganden - stark hochfeldverschoben (siehe Tab. 7).

4.4.3.6. Umsetzung mit 9-Methylguanin

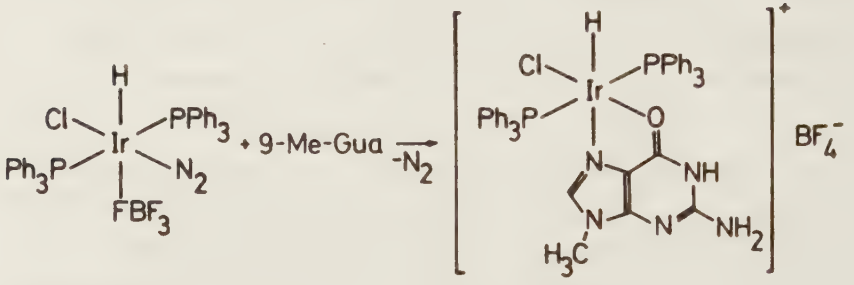
Seit der Entdeckung der Antitumoraktivität von cis-Platin-Verbindungen durch Rosenberg[164] wird nach der Art der Wechselwirkung des Metallkomplexes mit der DNS gesucht. Zahlreiche Ergebnisse deuteten darauf hin, daß die Reduplikation der DNS durch Bindung von Guanin, einer der vier Nucleobasen, an den Pt-Komplex verhindert wird. Über die Art der Bindung gibt es auch heute noch keine endgültige Klarheit[165]. Neben der Bindung des Pt-Komplexes an zwei Guanin-Basen aus dem gleichen oder aus beiden Strängen der DNS-Doppelhelix wurde auch die Bildung eines Chelats mit N-7- und O-6-Atom als Donoren[166] diskutiert. Ein solcher Chelatring wurde für verschiedene Verbindungen vorgeschlagen[167-170], jedoch bisher noch nie eindeutig bewiesen.

Die Umsetzung eines Guanin-Derivats mit den Lewis-sauren Iridium-Distickstoff-Komplexen, die zwei leicht austretende Gruppen enthalten, erschien uns als eine ideale Reaktion, um eine solche Guanin-Metall-Chelatstruktur nachzuweisen. Ein einfaches Modellsystem für das in der DNS über das N-9-Atom glucosidisch an Ribose gebundene Guanin ist 9-Methylguanin.



Rührt man bei tiefer Temperatur 10 mit 9-Methylguanin in CH_2Cl_2, so erkennt man am allmählichen Auftauchen von IR-Banden des

selbst unlöslichen Guaninliganden die Bildung eines Komplexes. Dieser verliert bei Raumtemperatur schnell den N_2-Liganden. Für den entstehenden 9-Methylguanin-Komplex wird wegen seiner IR-Daten die Chelatstruktur 24 angenommen.



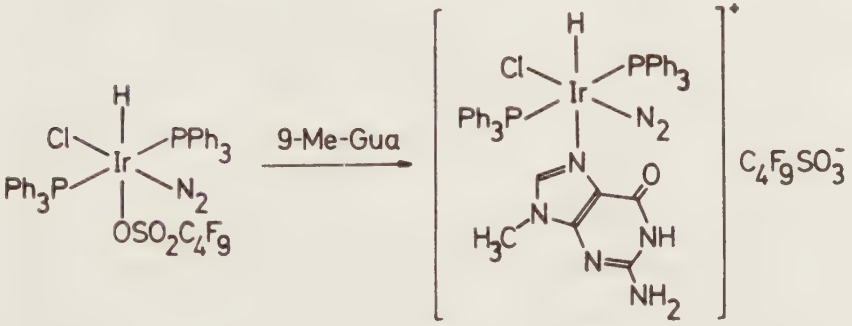
24

Für Guanin-Derivate, die am N-9-Atom substituiert sind, wurde in der Regel Koordination über das N-7-Atom gefunden[171,172]. Erst kürzlich wurde bei einigen Verbindungen $[(PPh_3)_2(CO)Rh(L)]^+ PF_6^-$ (L = Guanosin, Inosin, 1-Methylinosin, Adenosin) anhand von ^{13}C-NMR-Daten eine Koordination über das O-6-Atom vorgeschlagen[173]. Überraschenderweise wurde jedoch keine Verschiebung der ν(C=O)-Bande der Oxopurinderivate nach Koordination gefunden. Chelatstrukturen mit N-7,O-6-Koordination eines Guanin-Derivates wurden für einige Beispiele aufgrund einer deutlichen Absenkung der ν(CO)-Frequenz postuliert[167,168].

Auch in 24 ist die ν(CO)-Bande des 9-Methylguanin-Liganden stark nach kleineren Wellenzahlen verschoben. Eine Absenkung der ν(C=O)-Bande wird auch bei der Koordination von Aceton über das Keto-Sauerstoffatom beobachtet. Die ν(IrH)-Bande von 24 liegt bei

2180 cm^{-1}. Für eine trans-H-Cl- oder trans-H-O-Anordnung wäre ein höherer Wert zu erwarten[146], so daß die angegebene Struktur wahrscheinlich ist. Weitere IR-Daten sind in Tab. 11 angegeben.

Setzt man bei der Reaktion mit 9-Methylguanin 9 statt 10 als Lewis-saure Verbindung ein, so erhält man den wegen seiner Unlöslichkeit in CH_2Cl_2 stabileren Distickstoffkomplex 25.

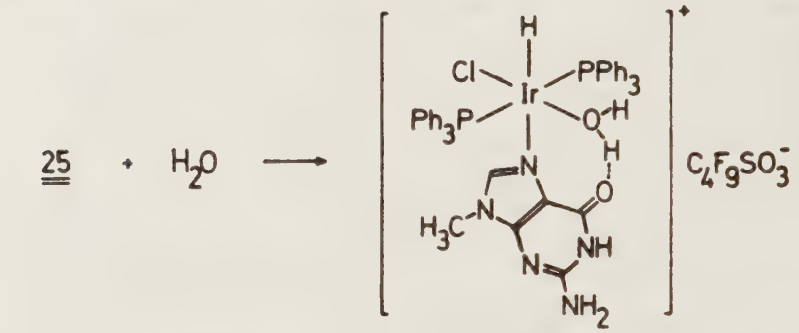


25

25 zeigt eine gegenüber freiem 9-Methylguanin fast unveränderte ν(CO)-Frequenz. Die ν(NN)- und ν(IrH)-Banden bei 2243 cm^{-1} bzw. 2222 cm^{-1} verschwinden bei Raumtemperatur in einer Nujolverreibung von 25 langsam.

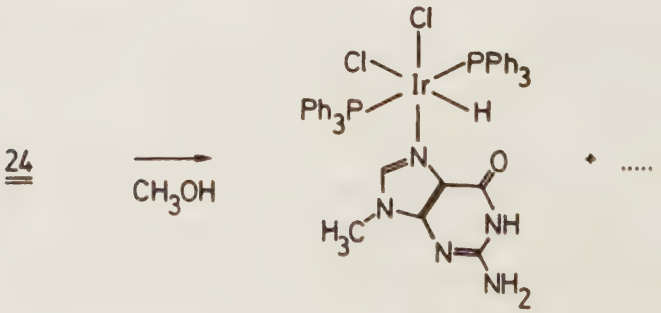
Die dabei gebildete Verbindung 26 entsteht quantitativ, wenn man eine Probe von 25 einen Tag an Luft reagieren läßt. 26 zeigt im IR-Spektrum eine ν(IrH)-Bande bei 2204 cm^{-1}, eine gegenüber dem freien Liganden leicht bathochrom verschobene ν(C=O)-Bande des 9-Methylguanins und eine auffällig hochliegende, scharfe ν(OH)-Bande bei 3560 cm^{-1}. Aufgrund dieser Beobachtungen schlagen wir

eine Struktur mit einer starken Wasserstoffbrückenbindung zwischen einem koordinierten Wassermolekül und der Carbonylgruppe des 9-Methylguanin-Liganden vor.



26

Eine solche indirekte Chelatstruktur konnte in einigen Fällen bei Nucleobasen-Komplexen, die gleichzeitig Aqua- oder Amin-Liganden enthalten, nachgewiesen werden[174]. Bei einem 9-Methylhypoxanthin-Kupfer(II)-Komplex wurde die Wasserstoffbrückenbindung durch eine Röntgenstrukturanalyse gesichert[175].
Läßt man eine gesättigte Lösung von 24 in Methanol mehrere Tage bei Raumtemperatur stehen, so beginnen farblose Kristalle von 27 auszufallen.



27

Von 27 wurde eine Röntgenstruktur angefertigt. Der zweite Chlorid-Ligand in 27 kann nur aus einem weiteren Molekül 24 stammen. Das chloridfreie Nebenprodukt konnte nicht nachgewiesen werden. Die ν(CO)-Bande liegt in 27 wieder deutlich höher als im Ausgangsprodukt 24.

Röntgenstrukturanalyse von 27

27 enthält einen N-7-koordinierten 9-Methylguanin-Liganden. Der Ir-N-Abstand beträgt 205 pm. Das Hydrid-Wasserstoffatom kann - wie häufig gefunden - röntgenographisch nicht lokalisiert werden. Die beiden Chlorid-Liganden sind cis-ständig. Ihre stark unterschiedlichen Bindungsabstände zum Metall von 238 und 257 pm zeigen den großen Unterschied des trans-Einflusses von Hydrid und 9-Methylguanin. Wichtige Abstände und Winkel sind in Tab. 9 und 10 angegeben. Die Werte sind aus den zwei kristallographisch unabhängigen Molekülen gemittelt.

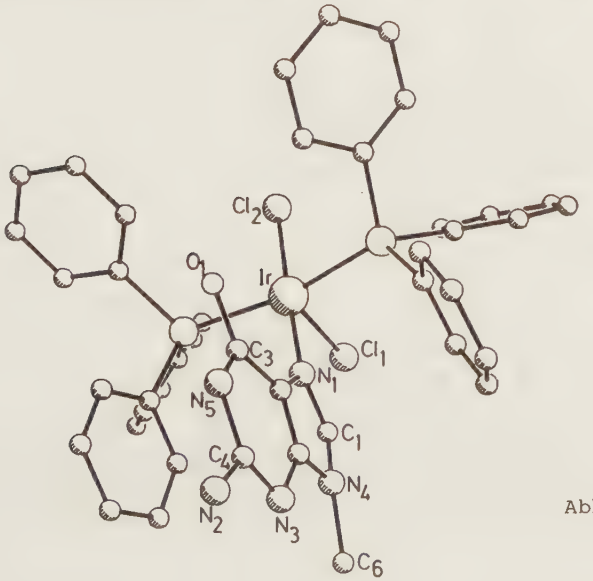


Abb. 7

Kristallographische Daten für 27

a = 2000,1 (13) pm b = 1096,8 (5) pm c = 4560,2 (33) pm

β = 100,16 (6) Grad

Raumgruppe P $2_1/n$

Tab. 9 Wichtige Abstände in 27 (in pm)

Ir - P_1	235,0 (8)	C_2 - C_5	142 (4)
Ir - P_2	234 (2)	C_2 - C_3	148 (6)
Ir - Cl_1	257 (1)	C_3 - O_1	122 (5)
Ir - Cl_2	238 (2)	C_3 - N_5	140 (5)
Ir - N_1	205 (6)	N_5 - C_4	137 (6)
N_1 - C_1	128 (7)	C_4 - N_2	138 (6)
C_1 - N_4	138 (7)	C_4 - N_3	133 (7)
N_4 - C_5	134 (5)	N_3 - C_5	137 (4)
N_1 - C_2	135 (5)	N_4 - C_6	144 (9)

Tab. 10 Wichtige Winkel in 27 (in Grad)

P_1 - Ir - P_2	166,5 (4)	P_1 - Ir - N_1	91,7 (7)
P_1 - Ir - Cl_1	93,3 (12)	P_2 - Ir - N_1	92,4 (7)
P_1 - Ir - Cl_2	89,3 (5)	N_1 - Ir - Cl_1	91,1 (8)
P_2 - Ir - Cl_1	99,5 (9)	Ir - N_1 - C_1	125,8 (21)
P_2 - Ir - Cl_2	86,2 (9)	Ir - N_1 - C_2	131 (4)
Cl_1 - Ir - Cl_2	90,7 (6)		

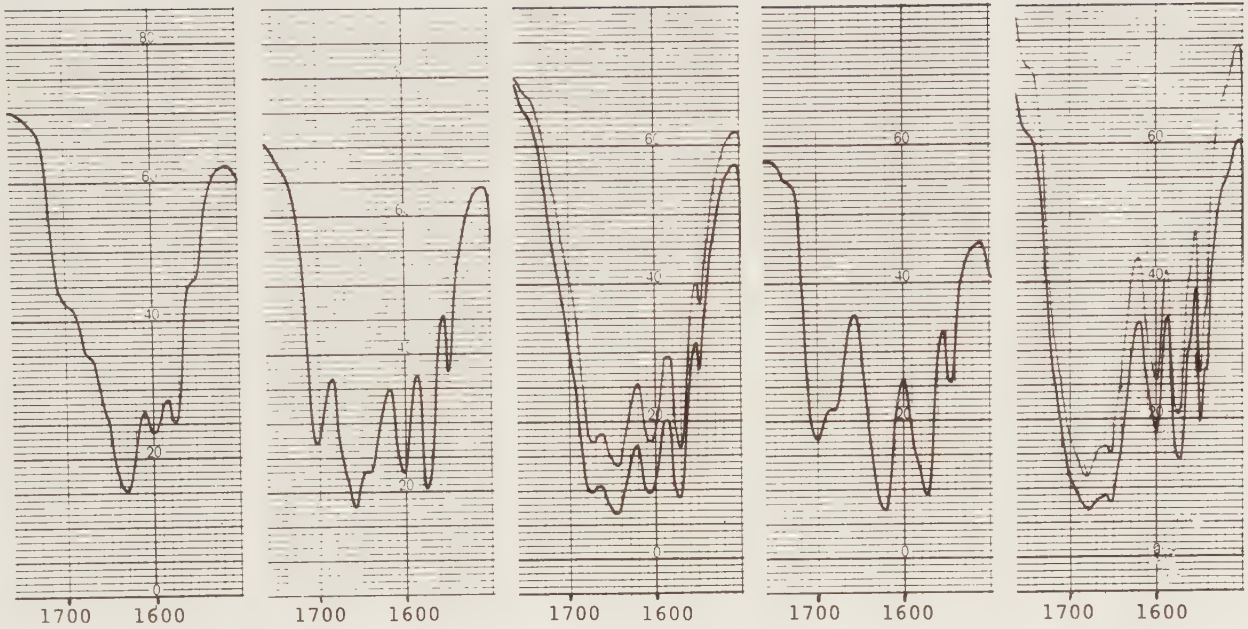


Abb. 8 IR-Spektren der Verbindungen 24 - 27 und von freiem 9-Methylguanin im Bereich von 1760 - 1500 cm^{-1}

Nr.	Verbindung	ν(IrH)	ν(IrCl)	ν(Ligand)
18b	$[(PPh_3)_3(H)(Cl)Ir]^+C_4F_9SO_3^-$	2220vw	290vw	-
19a	$[(Ph_2PCH_2CH_2PPh_2)_2(H)(Cl)Ir]^+BF_4^-$	2220w	-a)	-
20	$[(PPh_3)_2(H)(Cl)Ir(OC_3H_6)_2]^+BF_4^-$	2295vw	340w	1634m,1673m (CO)
21	$[(PPh_3)_2(H)(Cl)Ir(NCCH_3)_2]^+BF_4^-$	2250m	315m	2290vw,2310vw (CN)
22	$(PPh_3)_2(H)(Cl)Ir(S_2CN(C_2H_5)_2)$	2150m	274w	1505vs (CN)
23	$(PPh_3)_2(H)(Cl)\overline{Ir(O_2CCH(C_3H_7)NH_2)}$	2142m	310w	3325w,3275w (NH), 1649s,1371m (CO), 1581m (δNH_2)
24	$[(PPh_3)_2(H)(Cl)Ir(9\text{-Me-Gua})]^+BF_4^-$	2180w	322vw	1631vs (CO), 1599s,1574s
26	$(PPh_3)_2(H)(Cl)_2Ir(9\text{-Me-Gua})$	2280w	-a)	1700s (CO), 1680sh,1622s, 1573vs,1546m (CN,C=C,δNH_2)

a) wegen zu geringer Intensität nicht zuzuordnen

Tab. 11 IR-Daten der Verbindungen, die aus 9 und 10 durch Substitution von BF_4^- bzw. $C_4F_9SO_3^-$ und N_2 entstehen (fest in Nujol; in cm^{-1})

4.4.3.7. Eliminierung von N_2 aus 10 ohne koordinierendes Solvens

Wird eine Lösung von 10 in CH_2Cl_2 auf Raumtemperatur oder der Festkörper auf 80°C erwärmt, so sollte durch Abspaltung von N_2 ein koordinativ und elektronisch ungesättigtes System entstehen. Die Struktur des Produktes konnte aus den vorhandenen spektroskopischen Daten nicht geklärt werden. Im ^{1}H-NMR-Spektrum findet man ein breites unstrukturiertes Signal bei -33,0 ppm für den Hydridwasserstoff. Das IR-Spektrum weist auf unkoordiniertes BF_4^- hin.
Eine Möglichkeit zur Stabilisierung wäre die Bildung von Hydrid- oder Halogenidbrücken, wie sie in $[(PPh_3)_2(CO)(C_6H_5)IrX]_2^{2+}(BF_4^-)_2$ gefunden wurden[176].

4.4.4. Katalytische Reaktionen von 10

Beim Erwärmen einer Suspension von 10 in CH_2Cl_2 erhält man eine Lösung einer Verbindung, die aufgrund von zwei freien Koordinationsstellen bei einer Reihe von Reaktionen katalytisch wirkt. Die Struktur der aktiven Spezies ist nicht geklärt.

4.4.4.1. Katalytische Hydrierung von Cyclohexen

10 katalysiert die Hydrierung von Cyclohexen in CH_2Cl_2 (Cyclohexen/Katalysator = 200; 1 bar H_2) zu Cyclohexan mit einer Anfangsgeschwindigkeit von 60 mol/mol(Kat.)·h. Das gebildete Cyclohexan wurde nach Ausfällen des Katalysators und Abziehen der Lösungsmittel abdestilliert und durch sein IR- und ^{1}H-NMR-Spektrum nachgewiesen.
Eine weit höhere Aktivität bei der homogenen katalytischen Hydrierung wurde von R.H. Crabtree für $(COD)Ir(PCy_3)(pyr)^+BF_4^-$ ge-

funden[178].

4.4.4.2 Isomerisierung von 1,5-Cyclooctadien

1,5-Cyclooctadien wird in Gegenwart von 10 in CH_2Cl_2 zum thermodynamisch stabileren 1,3-Cyclooctadien isomerisiert. Auch bei Koordination an andere Metallkomplexe wurde eine Isomerisierung von 1,5-Cyclooctadien gefunden[177]. Wahrscheinlich verläuft die Reaktion über koordiniertes Cyclooctadien und Hydrido-Olefin-/Alkyl-Gleichgewichte, wie sie an einigen Beispielen bereits nachgewiesen werden konnten[7,154].
1,3-Cyclooctadien wurde durch sein IR- und ^{1}H-NMR-Spektrum nachgewiesen.

4.4.4.3. Isomerisierung von Oxiranen

Trans-1,2-Diphenyl-oxiran und Phenyl-oxiran werden von 10 oder $(PPh_3)_2(CO)(Cl)(R)Ir(FBF_3)$ (R = H,CH_3) zu Diphenyl- bzw. Phenylacetaldehyd isomerisiert. Die Produkte wurden durch Ausfällen der Katalysatoren, Abziehen des Lösungsmittels und Vakuumdestillation isoliert und durch das ^{1}H-NMR-Spektrum nachgewiesen.
Die Isomerisierung von substituierten Oxiranen durch Lewis-Säuren zu den entsprechenden Aldehyden ist bekannt[179,180]. Allerdings wurden häufig Gemische mit Ketonen sowie decarbonylierten und auch reduzierten Produkten gefunden[181].
Der Mechanismus der Isomerisierung verläuft vermutlich über eine Insertion des Metalls in eine C-O- oder C-H-Bindung des Oxirans[182]

4.4.4.4. Reaktion von 2,5-Norbornadien mit 10

Bei der Reaktion von 10 mit 2,5-Norbornadien erhält man nach Er-

wärmen auf Raumtemperatur eine gelbe Lösung, in deren ^{1}H-NMR-Spektrum für den Kohlenwasserstoff keine olefinischen Protonen nachzuweisen sind. Das Spektrum zeigt vielmehr ein komplexes Signal zwischen 0,7 und 2,1 ppm. Von einigen metallorganischen Lewis-Säuren ist bekannt, daß sie die Isomerisierung oder Dimerisierung von 2,5-Norbornadien katalysieren[183-185]. Die gefundenen Signale liegen zwar genau in dem Bereich für Protonen an Brücken oder Brückenköpfen von kleinen Ringen, das Muster stimmt aber mit keinem der bekannten Dimeren von 2,5-Norbornadien überein[186].

5. Lewis-saure Iridium(I)-Verbindungen

5.1. Einführung

Es sind drei Gruppen von Iridium(I)-Verbindungen mit Lewis-sauren Eigenschaften bekannt:

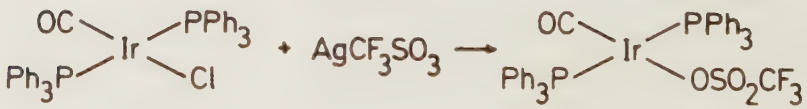
1) Halogenverbrückte Komplexe des Typs $[L_2IrX]_2$
2) die aus diesen Verbindungen durch Halogenidabstraktion entstandenen Komplexe $[L_2Ir(Solv)_2]^+$ (L_2 = Diolefin) (Ref. 157)
3) $L_2Ir(CO)X$ (X = ClO_4, NO_3) oder $[L_2Ir(CO)(Solv)]^+$, die durch Halogenidabstraktion aus der Vaska-Verbindung dargestellt wurden.

Diese Verbindungen sind wertvolle Ausgangsprodukte für die Synthese von Iridium(I)- und Iridium(III)-Komplexen.
In $(PPh_3)_2(CO)Ir(OClO_3)$ ist der ClO_4^--Ligand über ein O-Atom an das Metall koordiniert[43].

5.2. Darstellung von Lewis-sauren Iridium(I)-Verbindungen aus $(PPh_3)(CO)(X)Ir$

5.2.1. Umsetzung von $(PPh_3)_2(CO)(Cl)Ir$ mit AgO_3SCF_3

Bei der Abstraktion von Chlorid aus der Vaska-Verbindung mit Silber-Trifluormethansulfonat in CH_2Cl_2 entsteht 28.



28

Die zitronengelbe Verbindung 28 ist sehr gut in CH_2Cl_2 löslich und läßt sich durch Filtration leicht von ausgefallenem AgCl abtrennen. Die Koordination des Trifluormethansulfonat-Ions an das Metall läßt sich eindeutig durch das IR-Spektrum nachweisen. Wegen Erniedrigung der Symmetrie am S-Atom von C_{3v} auf C_s erhöht sich die Zahl der ν(SO)-Banden.

Symmetrie		
C_{3v}	E(IR,R)	A_1(IR,R)
C_s	A"(IR,R) A'(IR,R)	A'*(IR,R)
$Na^+CF_3SO_3^-$	1280 cm^{-1}	1035 cm^{-1}
28	1336 cm^{-1} 1198 cm^{-1}	995 cm^{-1}

Die ν(CF)-Banden der CF_3-Gruppe liegen bei 1180 und 1231 cm^{-1}. Die Lage der ν(CO)-Bande verändert sich bei Substitution von Cl^- durch $CF_3SO_3^-$ von 1961 nach 1989 cm^{-1}.

5.2.2. Umsetzung von $(PPh_3)_2(CO)(Cl)Ir$ mit $Ag^+BF_4^-$

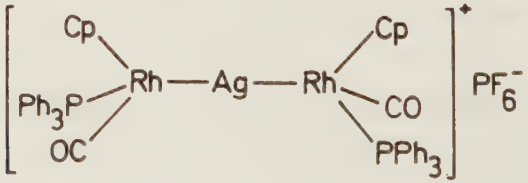
Bei der Chlorid-Abstraktion aus der Vaska-Verbindung mit $AgPF_6$ wurde schon früher beobachtet, daß die Umsetzung in CH_2Cl_2 nicht vollständig ist[59]. In Gegenwart von koordinierenden Lösungsmitteln erhält man aber rasch $[(PPh_3)_2(CO)Ir(Solv)]^+PF_6^-$ und AgCl. Auch wir fanden, daß zwischen $(PPh_3)_2(CO)(Cl)Ir$ und $AgBF_4$ bei -10°C in CH_2Cl_2 eine Reaktion abläuft, ohne daß AgCl sofort ausfällt. Erst bei längerem Rühren bildet sich langsam ein

Niederschlag von AgCl, der aber auch nach mehreren Tagen nicht die stöchiometrische Menge erreicht. Die schnelle Bildung einer Iridium(I)-Verbindung, die gleichzeitig Cl^- und Ag^+ enthält, wird auch durch das ^{31}P-NMR-Spektrum belegt. In dem ^{1}H-entkoppelten Spektrum erscheint ein Singulett bei 23,5 ppm. Dieses Spektrum ändert sich innerhalb von mehreren Tagen nicht.
Der Angriff der Lewis-Säure Ag^+ an $(PPh_3)_2(CO)(Cl)Ir$ kann erfolgen:

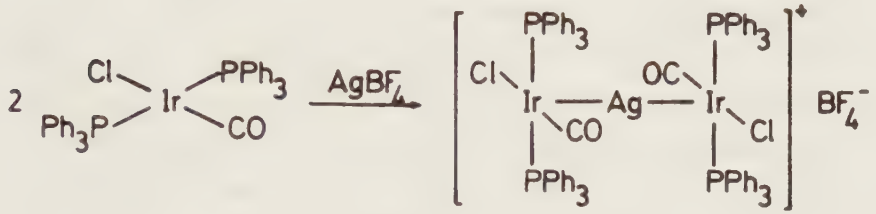
1) am freien Elektronenpaar des Chlorid-Liganden
2) oder am Carbonyl-Sauerstoff
3) am nucleophilen Iridium(I)-Zentrum
4) schließlich ist auch Wanderung des PPh_3 vom Iridium(I) an das Ag(I) möglich

2) und 4) lassen sich nach den IR- und ^{31}P-NMR-Spektren ausschließen.

Bei der Umsetzung von $AgPF_6$ mit $Cp_2(NO)MoJ$, das kein basisches Elektronenpaar am Metall zur Verfügung hat, wird eine Reaktion nach 1) vorgeschlagen[187]. Da quadratisch-planare Iridium(I)-Komplexe ein basisches Elektronenpaar besitzen, reagieren sie mit Lewis-Säuren, wie z.B. BF_3, ganz allgemein nach 3) zu fünffach koordinierten Lewis-Säure/Base-Addukten[188].
In $\{[Cp(PPh_3)(CO)Rh]_2Ag\}^+PF_6^-$ wurde durch eine Röntgenstruktur eine Rh-Ag-Rh-Brücke nachgewiesen[189].



Da unsere C,H-Analysen-Daten ebenfalls auf ein 2:1-Addukt hindeuten, nehmen wir für das Produkt der Umsetzung von $AgBF_4$ mit $(PPh_3)_2(CO)(Cl)Ir$ ebenfalls eine Ag-verbrückte dimere Struktur an. Eine Struktur mit Ir-Cl-Ag-Brücken kann aber nicht völlig ausgeschlossen werden.

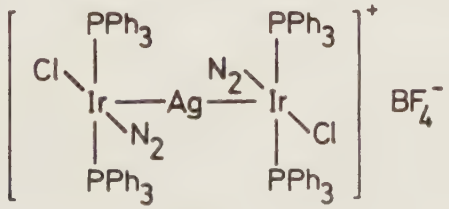


29

Aus 29 wird AgCl nur langsam eliminiert. Die ν(CO)-Bande von 29 wird in CH_2Cl_2 bei 1993 cm^{-1} und in Nujol bei 1989 cm^{-1} gefunden.

5.2.3. Umsetzung von $(PPh_3)_2(N_2)(Cl)Ir$ mit $AgBF_4$

Ganz analog zur Reaktion mit dem entsprechenden Carbonyl-Komplex entsteht bei der Umsetzung von $(PPh_3)_2(N_2)(Cl)Ir$ mit $AgBF_4$ eine orange-farbene Lösung eines Adduktes, ohne daß AgCl ausfällt. Es wird die gleiche Struktur wie für 29 angenommen. Im Gegensatz zu dieser ist eine Lösung von 30 aber nicht über längere Zeit bei Raumtemperatur stabil, sondern zerfällt unter N_2-Entwicklung. Die ν(NN)-Bande von 30 in Nujol liegt bei 2140 cm^{-1}.



30

5.2.4. Umsetzung von $(PPh_3)_2(CO)(J)Ir$ mit $AgBF_4$

Bei der Reaktion von $(PPh_3)_2(CO)(J)Ir$ mit $AgBF_4$ in CH_2Cl_2 bildet sich im Gegensatz zu $(PPh_3)_2(CO)(Cl)Ir$ eine Suspension. In der gelben Lösung ist im ^{31}P-NMR-Spektrum ein Singulett bei 19,5 ppm zu finden. Im abgetrennten Niederschlag kann AgJ nachgewiesen werden. Wie das Verschwinden des Signals im ^{31}P-NMR-Spektrum und die Dunkelfärbung der CH_2Cl_2-Lösung anzeigen, ist das Reaktionsprodukt im Gegensatz zu 29 nicht längere Zeit in Lösung bei Raumtemperatur stabil. In der Lösung wurden nach einigen Tagen Kristalle von $(PPh_3)_2(CO)(Cl)Ir$ gefunden, das nur durch Cl^- aus dem Lösungsmittel entstanden sein kann.

Verbindung	ν(CO) bzw. ν(NN)	ν(Anion)	Ref.
$(PPh_3)_2(CO)(Cl)Ir$	1961		93
28	1984	1337vs,1197vs,995vs (SO)	
29	1989		
30	2140		
$(PPh_3)_2(CO)Ir(OClO_3)$	1990	1160m,1130s,1050m,920s, 620m (ClO)	43

Tab. 12 IR-Daten von 28 - 30 und einigen Vergleichsverbindungen (fest in Nujol; in cm^{-1})

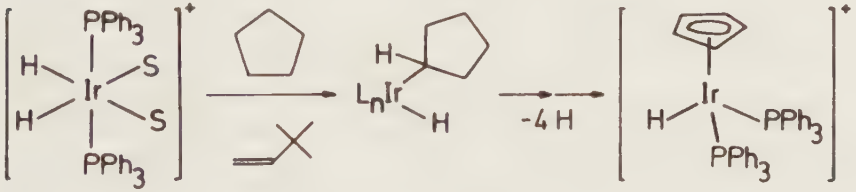
5.3. Aktivierung von CH-Bindungen mit 30

Eine der herausragenden Reaktionen der metallorganischen Chemie ist die kürzlich von W.A.G. Graham[190], R.G. Bergman[191,192] sowie Jones und Mitarbeiter[193] gefundene oxidative Addition von

Methan und anderen Alkanen an koordinativ ungesättigte Iridium- und Rhodium-Verbindungen.

Die ungesättigten Metallkomplexe werden durch photolytische Abspaltung von CO aus $(Me_5C_5)Ir(CO)_2$ oder von H_2 aus $(Me_5C_5)(PMe_3)M(H)_2$ (M = Rh,Ir) erhalten.

Auch von R.H. Crabtree wurde bei der Reaktion von $[(PPh_3)_2(H)_2Ir(aceton)_2]^+BF_4^-$ mit Cyclopentan in Gegenwart von 3,3-Dimethyl-buten-1 eine CH-Aktivierung nachgewiesen[194,195].



Dabei wird $[(PPh_3)_2IrH_x]_y$ als Zwischenstufe angenommen. Eine ähnliche Spezies sollte entstehen, wenn in CH_2Cl_2 aus $\underline{\underline{30}}$ beim Erwärmen auf Raumtemperatur N_2 abgespalten wird. Die intermediäre Bildung von $[(PPh_3)_2(Cl)(Ag)Ir]^+$ oder $(PPh_3)_2Ir^+$ ist denkbar.

Bei der Umsetzung von $\underline{\underline{30}}$ mit Cyclopentan und 3,3-Dimethyl-buten-1 in $C_2H_4Cl_2$ erhält man in kleinen Mengen das ^{1}H-NMR-spektroskopisch nachweisbare $[(PPh_3)_2(C_5H_5)Ir(H)]^+$ ($\delta(C_5H_5)$ = 5,2 ppm; $\delta(Ir\underline{H})$ = -14,9 ppm). Ein Cyclopentadienyl-Komplex wurde auch bei der photolytischen Abspaltung von H_2 aus L_2ReH_7 in Gegenwart von Cyclopentan und 3,3-Dimethyl-buten-1 erhalten[196]. $\underline{\underline{30}}$ reagiert bereits bei Raumtemperatur mit CH-Bindungen

von einigen aromatischen Kohlenwasserstoffen. In einer Lösung von $\underline{\underline{30}}$ in CH_2Cl_2 findet man mit Benzol nach 24 h bereits deutliche Mengen einer Verbindung, die im ^{1}H-NMR-Spektrum ein Signal für ein Hydridwasserstoffatom zeigt (-14,11 ppm; $^2J(^{31}P\text{-}H)$ = 24,3 Hz). Die Bildung der hydridhaltigen Spezies durch eine ortho-Metallierung eines Triphenylphosphan-Liganden wurde durch Versuche ohne Aromaten ausgeschlossen. Bei der Reaktion von $\underline{\underline{30}}$ mit p-Xylol kann in der Lösung nach 5 Tagen ebenfalls ein Hydrido-Iridium-Komplex nachgewiesen werden (δ(Ir$\underline{H}$) = 14,84 ppm; $^2J(^{31}P\text{-}H)$ = 25,2 Hz). Wird zu dieser Lösung eine stöchiometrische Menge Acetonitril gegeben, verschiebt sich das Signal für das Hydridwasserstoffatom nach -19,87 ppm (Triplett; $^2J(^{31}P\text{-}H)$ = 17,7 Hz). Das Produkt der CH-Aktivierung ist also immer noch ungesättigt, wie wegen der geringen Zahl an möglichen Liganden erwartet wurde.

Eine Reaktion von CH-Bindungen in Alkanen oder Cycloalkanen mit $\underline{\underline{30}}$ ohne 3,3-Dimethyl-buten-1 wurde nicht festgestellt.

Aromatische CH-Bindungen sind bei der oxidativen Addition reaktiver als aliphatische. So wird die ortho-Metallierung von Liganden mit Phenylgruppen häufig beobachtet[197]. Für die CH-Aktivierung von freien Aromaten gibt es nur wenige Beispiele[198-202].

6. Lewis-saure Iridium(III)-Verbindungen durch oxidative Addition von H_2, HX, und RX an die Verbindungen 28 - 30

6.1. Einführung

Durch die oxidativen Additionsreaktionen an $(PPh_3)_2(CO)Ir(OClO_3)$ haben L. Vaska et al.[203] gezeigt, daß auf diese Weise eine Reihe von Iridium(III)-Verbindungen erhalten werden können, die wegen des relativ schwach koordinierten ClO_4-Liganden Lewis-saure Eigenschaften besitzen.

Die Bereitschaft, oxidative Additionen einzugehen, wird gegenüber $(PPh_3)_2(CO)(Cl)Ir$ durch die Einführung eines schwächer koordinierten Anions nicht beeinträchtigt. Wegen der besseren Löslichkeit von 28 - 30 verlaufen die Reaktionen häufig sogar rascher als bei der Ausgangsverbindung.

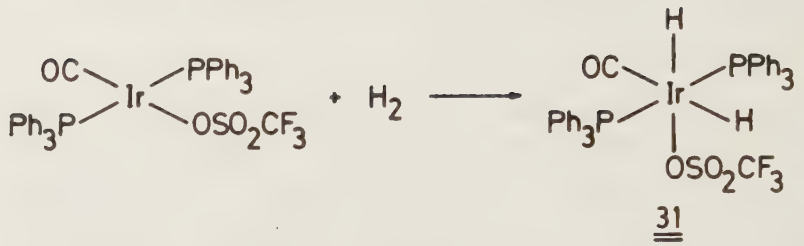
Die oxidative Addition von Verbindungen RX mit schwach koordinierendem Anion X an 28 - 30 erschließt die Möglichkeit, Iridium(III)-Komplexe mit zwei schwach koordinierten Anionen darzustellen. Die Substitution der beiden Anionen durch Neutralliganden führt zu dikationischen Komplexen.

Bisher gibt es nur wenige Beispiele, bei denen zwei schwach koordinierende Anionen an ein relativ weiches Metallzentrum koordiniert sind. $(dppe)Pd(OClO_3)_2$ scheint dabei am ehesten dem Begriff "harte Base/weiches Metall" gerecht zu werden[45]. Aber auch einige Solvenskomplexe mit zwei oder drei schwachen Donoren gehören zu dieser Gruppe von Übergangsmetallkomplexen.

6.2. Umsetzung von 28 mit H_2

Bei der Addition von H_2 an 28 erhält man eine nahezu farblose

Lösung von 31.



31

Die Struktur von 31 geht aus den spektroskopischen Daten eindeutig hervor. Die Hydridsignale im ^{1}H-NMR-Spektrum bei -6,19 und -24,83 ppm sind durch Kopplung mit den beiden äquivalenten P-Atomen ($^2J(^{31}P\text{-}H)$ = 14,7 Hz) und durch gegenseitige Kopplung ($^2J(HH)$ = 4,9 Hz) zu Tripletts von Dubletts aufgespalten. Im IR-Spektrum sind im Bereich von 2000 - 2300 cm^{-1} drei Banden zu finden (Tab. 13). Die Absorption bei 2259 cm^{-1} dürfte der ν(IrH)-Schwingung von trans-H-Ir-OSO_2CF_3 zuzuordnen sein. Für die beiden anderen Banden wird eine Kopplung beobachtet, die durch die Darstellung des entsprechenden Dideuterids 31-D nachgewiesen wurde. Statt der beiden Banden bei 2126 und 2025 cm^{-1} in 31 taucht im IR-Spektrum von 31-D die ν(CO)-Bande bei 2065 cm^{-1} auf. Die Koordination des CF_3SO_3-Ions in 31 wird durch die Aufspaltung der ν(SO)-Banden bewiesen (A": 1291 cm^{-1}; A': 1239 cm^{-1}; A'*: 1030 cm^{-1}). Die im Vergleich zur Ausgangsverbindung höhere Lage der A'*-Bande sowie die geringere Aufspaltung der E-Bande weisen auf eine schwächere Koordination in 31 hin. Die IR- und ^{1}H-NMR-Daten sind auch in Tab. 13 angegeben.

Reaktion von 31 mit Triethylamin

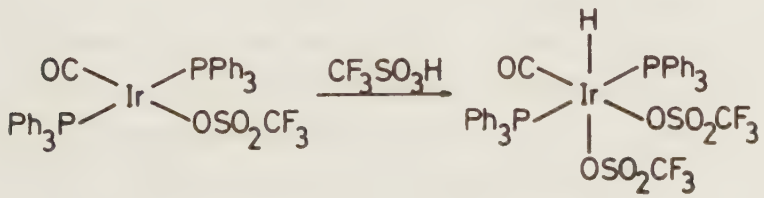
Mit der Umsetzung von 31 mit Triethylamin sollte überprüft werden, ob dieser Weg einen einfachen Zugang zu $(PPh_3)_2(CO)(H)Ir$ darstellt. In CH_2Cl_2 entsteht bei -15°C rasch eine orange-farbene Lösung. Nach Abziehen des Lösungsmittels und Auswaschen von $Et_3NH^+CF_3SO_3^-$ mit Ethanol bei Raumtemperatur erhält man ein Produkt, das anhand seines IR-Spektrums als $(PPh_3)_2(CO)(H)_3Ir$ identifiziert werden konnte[204]. Möglicherweise diente Ethanol als Wasserstoffquelle.

6.3. Umsetzung von 28 mit Methyljodid

CH_3J reagiert mit 28 rasch zu Iridium(III)-Verbindungen, wie durch die Farbänderung und die Lage der ν(CO)-Bande zu erkennen ist. Nach dem ^{1}H-NMR-Spektrum handelt es sich um ein Gemisch von zwei Isomeren. Im IR-Spektrum gibt es keine Hinweise auf ein Isomerengemisch. Eine ν(CO)-Bande bei 2060 cm^{-1} und die Banden für koordiniertes $CF_3SO_3^-$ (A": 1320 cm^{-1}; A': 1199 cm^{-1}; A'*: 999 cm^{-1}) weisen nur schwache Schultern auf.

6.4. Umsetzung von 28 mit CF_3SO_3H:
Ein Bis(trifluormethansulfonato)-Iridium(III)-Komplex

Bei der oxidativen Addition von CF_3SO_3H an 28 in CH_2Cl_2 entsteht der Bis(trifluormethansulfonato)-Komplex 32.



32

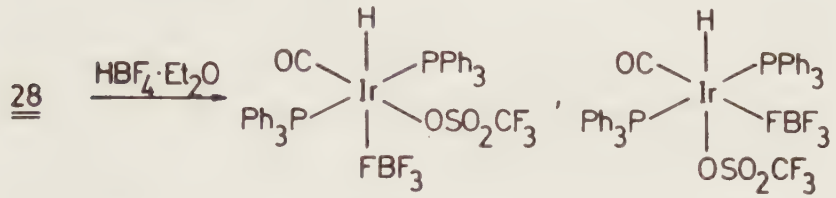
Farbloses 32 ist in CH_2Cl_2 nur wenig löslich und fällt deshalb bei der Bildung aus der Lösung aus. Unter Luftausschluß ist es bei Raumtemperatur unbegrenzt haltbar.

Im ^{1}H-NMR-Spektrum findet man für den Hydridwasserstoff ein Triplett bei -20,61 ppm ($^2J(^{31}P-H)$ = 11,0 Hz). Die Lage des Hydrid-Signals und die ν(CO)-Bande bei 2073 cm^{-1} weisen auf eine trans-H-OSO_2CF_3- bzw. trans-CO-OSO_2CF_3-Anordnung hin. Die cis-Anordnung der beiden Trifluormethansulfonato-Liganden mit verschiedener Umgebung und deren Koordination an das Metall wird auch durch die ν(SO)-Banden bewiesen. Es wird ein doppelter Satz von ν(SO)-Banden gefunden: 1347 vs, 1319 vs, 1206 vs, 1005 vs, 978 vs (in cm^{-1}). Die ν(IrH)-Bande liegt mit 2297 cm^{-1} in dem für trans-H-OSO_2CF_3 erwarteten Bereich. Die relativ starke Bindung der CF_3SO_3-Liganden an das Metall sorgt dafür, daß mit Aceton kein Solvenskomplex entsteht. Erst Acetonitril vermag $CF_3SO_3^-$ zu verdrängen.

In der Literatur sind nur wenige Verbindungen bekannt, die zwei oder mehr Trifluormethansulfonato-Liganden koordiniert enthalten. Neben einigen Komplexen der Zusammensetzung $L_4M(OSO_2CF_3)_2$ (M = Co(II),Ni(II); L = Pyridin, 3-Methyl-Pyridin, 4-Methyl-Pyridin, 3,5-Lutidin, 4-Ethyl-Pyridin)[205], $(en)_2Co(III)(OSO_2CF_3)_2^+$, (dien)Co(III)$(OSO_2CF_3)_3$[206] und $Cp_2Ti(OSO_2CF_3)_2$[48] gibt es als einzigen Carbonylkomplex $(phen)(CO)_2Ru(OSO_2CF_3)_2$[49]. Da in letzterer Verbindung die beiden CF_3SO_3-Liganden trans-ständig sind, wurden für die koordinierten Anionen nur drei ν(SO)-Banden gefunden: 1326 s, 1180 s, 1000 s (in cm^{-1}). Durch Umsetzung mit Acetonitril ließen sich die koordinierten Anionen substituieren.

6.5. Umsetzung von 28 mit HBF_4-Etherat

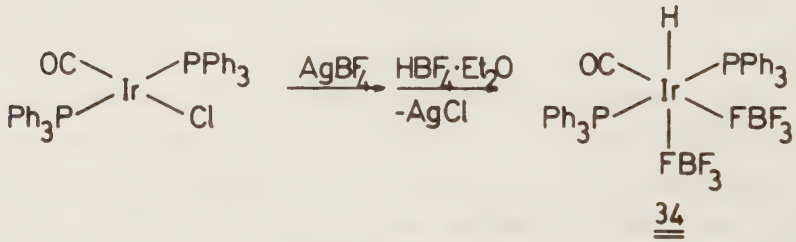
Bei der Reaktion von 28 mit HBF_4-Etherat bei Raumtemperatur in CH_2Cl_2 entsteht ein Gemisch der Isomeren 33a und 33b.



Im ^{1}H-NMR-Spektrum der blaßgelben Mischung 33a,b in CD_2Cl_2 wird daneben eine erhebliche Menge von 32 beobachtet, das durch sein Hydridsignal bei -20,60 ppm identifiziert werden kann. Nach den Intensitäten der Hydridsignale liegt ein Gemisch von 33a : 33b : 32 = 43 : 25 : 32 vor. Zwei scharfe Singuletts bei 5,78 und 5,60 ppm mit Integralen von 0,4 bzw. 0,15 Protonen lassen sich mit den drei Produkten in keinen Zusammenhang bringen. Im IR-Spektrum von 33a,b sind koordiniertes Trifluormethansulfonat und koordiniertes Tetrafluoroborat zu erkennen. Es sind mehr ν(SO)-Banden vorhanden, als für ein Isomeres erwartet wird: 1348 vs, 1317 s, 1209 vs, 1004 s, 978 vs (in cm^{-1}). Die scharfe ν(CO)-Bande bei 2074 cm^{-1} gibt keinen Aufschluß über die Zahl und Anteil der Isomeren. Die $\nu(^{11}BF)$-Banden des koordinierten Tetrafluoroborats werden bei 1116 s, 885 s und 725 m (in cm^{-1}) (letztere zwischen Phosphanbanden) gefunden.

6.6. Umsetzung von 29 mit HBF_4-Etherat: ein Bis(tetrafluoroborato)-Iridium(III)-Komplex

Bei einer Reaktion von HBF_4-Etherat mit einer Lösung von 29, die eine äquivalente Menge $AgBF_4$ enthält, in einem CH_2Cl_2/n-Pentan-Gemisch entsteht zunächst eine gelb-braune Lösung, aus der nach 30 - 45 Minuten rasch ein voluminöser, farbloser Niederschlag von 34 ausfällt.



34

Farbloses 34 ist im festen Zustand bei Raumtemperatur längere Zeit stabil. Als Verunreinigung enthält 34 AgCl, das aus 29 stammt und erst nach der Reaktion mit HBF_4-Etherat freigesetzt wird. Die Struktur mit zwei koordinierten Tetrafluoroborato-Liganden über je ein F-Atom an das Iridium(III)-Zentrum scheint aus folgenden Gründen nachgewiesen:

1) Im IR-Spektrum wird kein unkoordiniertes BF_4^- gefunden.
2) Dagegen treten Banden auf, die B-F-Schwingungen von koordiniertem Tetrafluoroborat zugeordnet werden können. Das Aufspaltungsmuster erscheint komplizierter als in $(PPh_3)_2(CO)(Cl)(H)Ir(FBF_3)$.
3) Für die Koordination von anderen Liganden anstelle von BF_4^-, also z.B. von H_2O, gibt es weder im IR- noch im ^1H-NMR-Spektrum Hinweise.

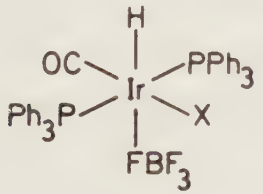
4) Die ν(CO)-Bande, eine empfindliche Sonde für den elektronischen Zustand des Zentralmetalls, zeigt mit 2081 cm^{-1} die höchste Wellenzahl für einen Iridium(III)-Komplex der Zusammensetzung $(PPh_3)_2(CO)(H)Ir(X)_2$ (X = anionischer Ligand). Sie liegt um 20 cm^{-1} höher als in $(PPh_3)_2(CO)(Cl)(H)Ir(FBF_3)$.

5) Das im ^{1}H-NMR-Spektrum von 34 in CD_2Cl_2 bei tiefer Temperatur für den Hydridwasserstoff gefundene Signal liegt mit -26,2 ppm in dem Bereich, der für eine trans-H-FBF_3-Anordnung typisch ist[106].

6) Die Reaktion von 34 mit Acetonitril führt unter Substitution zu dem gut charakterisierten Bis(acetonitril)-Iridium(III)-Komplex 35.

Vergleich gleichkonfigurierter Tetrafluoroborato-Komplexe

34 läßt sich mit einigen anderen Tetrafluoroborato-Komplexen der gleichen Struktur anhand der spektroskopischen Daten vergleichen.



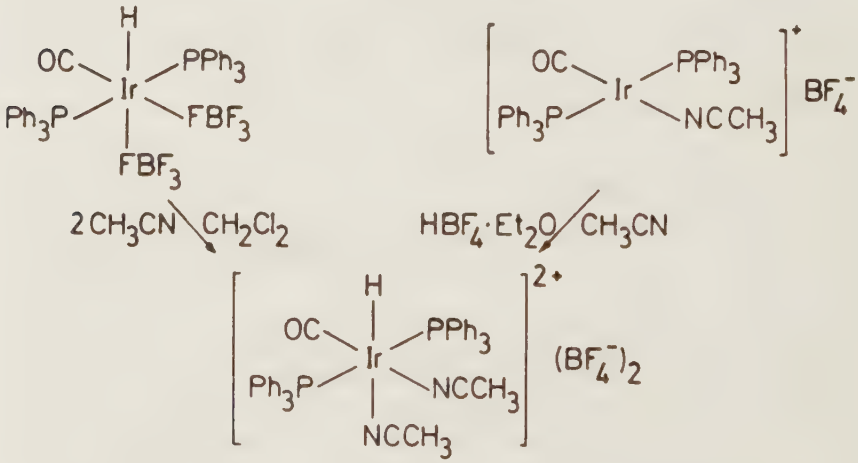
X = Cl, Br (4), OSO_2CF_3 (33), FBF_3 (34)

Nr.	X	ν(CO) cm^{-1}	δ(Ir<u>H</u>) ppm	ν(^{11}BF) cm^{-1}	Ref.
	Cl	2061	-26,5	1137,910,730	75
4	Br	2063	-	1138,911,730	
33a	OSO_2CF_3	2074	-25,2	1116,885,725	
34	FBF_3	2081	-26,2	1130,900,740	

Die C-O-Schwingung reagiert sehr empfindlich auf die Variation des trans-Liganden. Je schwächer der σ-Donor trans zu CO (FBF_3< OSO_2CF_3<Br,Cl), desto höher liegt die ν(CO)-Bande. Dagegen ist der Wert für δ(IrH) im wesentlichen durch die trans-H-FBF_3-Anordnung bestimmt. Bemerkenswert ist, daß sich δ(IrH) deutlich weniger stark ändert, wenn Cl^- durch BF_4^- ersetzt wird, als beim Übergang vom Carbonyl- zum entsprechenden Distickstoff-Komplex. Die Aufspaltung der ^{11}B-F-Schwingung ist in diesen Verbindungen immer von ähnlicher Größe.

6.7. Umsetzung von 34 mit Acetonitril

Bei der Reaktion von zwei Äquivalenten Acetonitril mit 34 entsteht durch Substitution der beiden BF_4-Liganden der dikationische Bis(acetonitril)-Iridium(III)-Komplex 35.



35

35 läßt sich besser durch Umsetzung von $[(PPh_3)_2(CO)(CH_3CN)Ir]^+$ BF_4^- mit HBF_4-Etherat in CH_3CN darstellen. Das farblose 35 ist

sehr gut in CH_2Cl_2 löslich. Mit Wasserspuren reagiert es sofort unter Rückbildung von $[(PPh_3)_2(CO)(CH_3CN)Ir]^+BF_4^-$. 35 ist bei Ausschluß von Luftfeuchtigkeit über längere Zeit bei Raumtemperatur stabil. Wegen der zweifach positiven Ladung des Komplexes liegt die ν(CO)-Bande von 35 mit 2087 cm^{-1} äußerst hoch. Das Signal des Hydridwasserstoffs im ^{1}H-NMR-Spektrum wird bei -16,68 ppm als Triplett ($^2J(^{31}P-H)$ = 10,0 Hz) gefunden. Die beiden wegen unterschiedlicher trans-Liganden verschiedenen Methylgruppen der Nitril-Liganden absorbieren im ^{1}H-NMR-Spektrum bei 1,76 und 1,50 ppm. Während das Signal bei 1,76 ppm als Singulett erscheint, ist das bei höherem Feld liegende Signal eindeutig zu einem Triplett aufgespalten. Es handelt sich um eine Kopplung von 1,5 Hz über fünf Bindungen mit den beiden P-Atomen der Phosphan-Liganden.

^{13}C-, ^{31}P- und ^{14}N-NMR-Spektren von 35

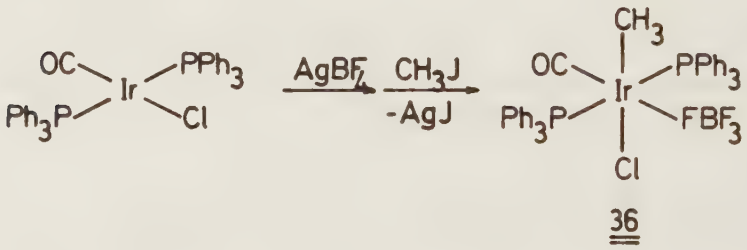
Im ^{13}C-NMR-Spektrum werden die Signale für die Phenylkohlenstoffatome der Phosphanliganden bei 125,4 (P-C), 130,2 (meta), 133,4 (para) und 134,4 ppm (ortho) gefunden. Das Carbonylkohlenstoffatom ist zu einem Triplett von Dubletts bei 157,3 ppm aufgespalten ($^2J(^{31}P-C)$ = 8,7 Hz, ^2J(H-Ir-C) = 2,0 Hz). Die nicht äquivalenten Acetonitril-Liganden zeigen für das Methyl- und das Nitril-Kohlenstoffatom jeweils sehr nahe beieinanderliegende Signale, die leicht unterschiedliche Kopplungskonstanten zu den cis-ständigen P-Atomen aufweisen. Die Methylsignale liegen bei 3,01 ppm ($^4J(^{31}P-C) < 1,5$ Hz) und 3,06 ppm ($^4J(^{31}P-C) < 1$ Hz). Die Nitrilkohlenstoffatome absorbieren bei 125,6 ($^3J(^{31}P-C) <$ 1,5 Hz) und 125,8 ppm ($^3J(^{31}P-C) < 1$ Hz).

In 35 sind die beiden Phosphoratome äquivalent und ergeben deshalb im ^{1}H-entkoppelten ^{31}P-NMR-Spektrum ein scharfes Singulett bei 6,70 ppm.

Im ^{14}N-NMR-Spektrum findet man ein sehr breites Signal bei -225 ppm (± 15 ppm; Halbwertsbreite etwa 2500 Hz).

6.8. Umsetzung von 29 mit Methyljodid

Die Reaktion von 29 mit Methyljodid führt rasch zu 36, das auch durch oxidative Addition von $(CH_3)_3O^+BF_4^-$ an $(PPh_3)_2(CO)$-(Cl)Ir zugänglich ist[75].



36

Wegen der wesentlich kürzeren Reaktionszeit eignet sich diese Reaktion gut zur Darstellung von 36.

Nr.	ν(IrH)	ν(CO)	ν(Ligand)	δ(Ir<u>H</u>) bzw. δ(Ir<u>CH</u>$_3$)	J(^{31}P-H)
31	2259m,2126s[a]	2025s[a]	1291vs,1239vs,1030vs (SO)	-6,19 dt -24,83 dt	18,2 14,5
32	2297w	2073vs,2058sh	1347vs,1319vs,1206vs, 1005vs,978vs (SO)	-20,61 t	11,0
33	-[b]	2074vs	1348vs,1317s,1209vs, 1004s,978vs (SO) 1116s,885s,725m (^{11}BF)	-25,2 m (<u>33a</u>) -21,9 t (<u>33b</u>)	- 11,5
34	-[b]	2081vs	1130s,1070sh,975sh,900s, 740sh (BF)	-26,2 m	-
35	-[c]	2087vs	2300br,2280vw (CN)	-16,68 t	10,0
36	-	2069vs,2054m	1134s,907s (^{11}BF)	1,98 t	5,3

a) Schwingungen gekoppelt b) zu geringe Intensität c) von Nitrilbanden überlagert

Tab. 13 IR-Daten (fest in Nujol; in cm^{-1}) und ^{1}H-NMR-Daten (in CD_2Cl_2; bezogen auf $CHDCl_2$ = 5,33 ppm; Kopplungskonstanten in Hz) der Verbindungen <u>31</u> - <u>36</u>

Abb. 9: ^{1}H-NMR-Spektrum von 20

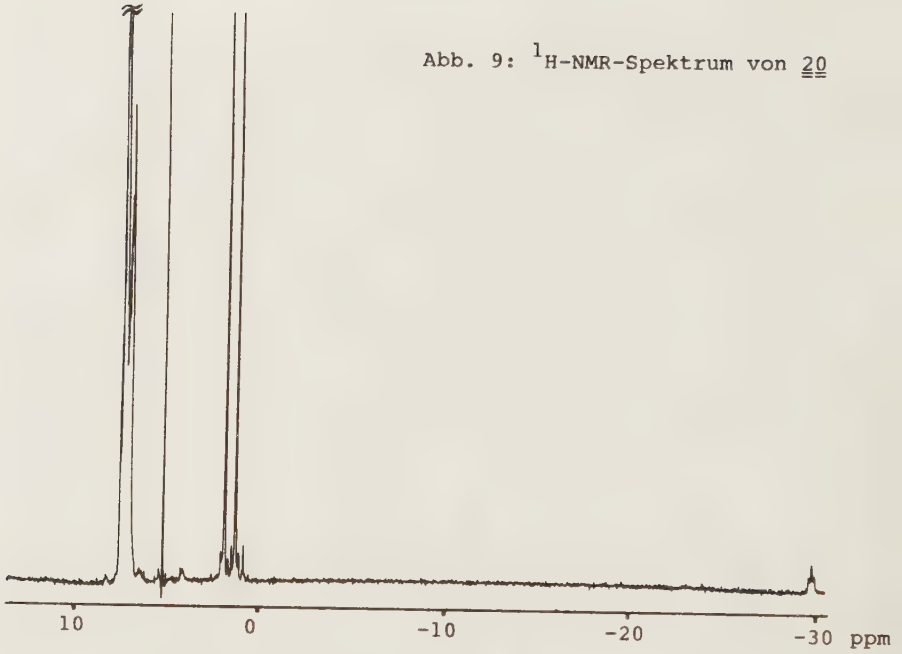


Abb. 10: ^{1}H-NMR-Spektrum von 23

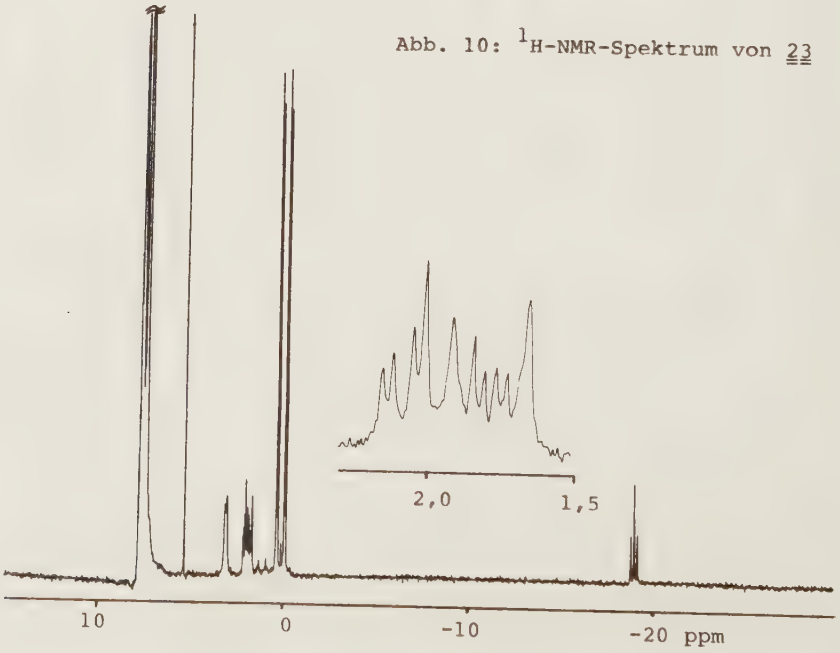


Abb. 11: ^{1}H-NMR-Spektrum von 31

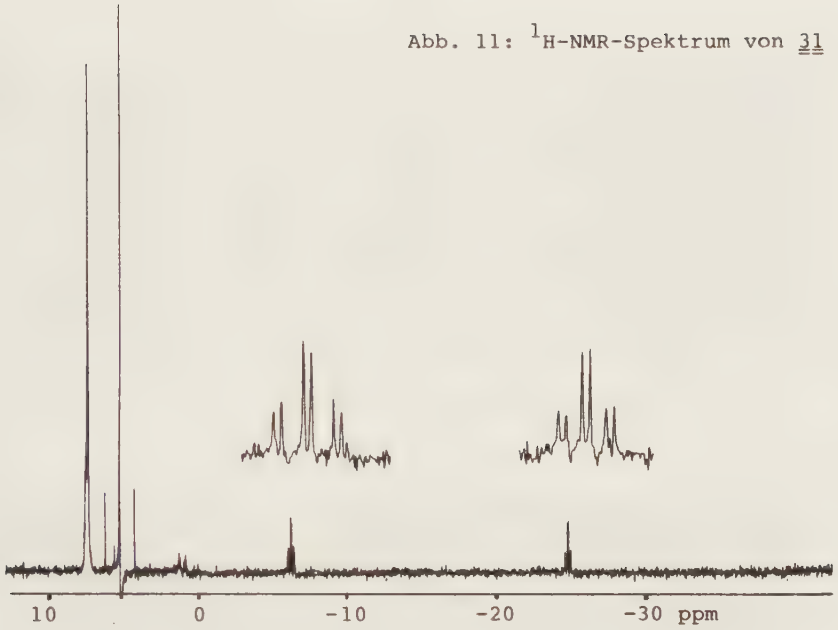
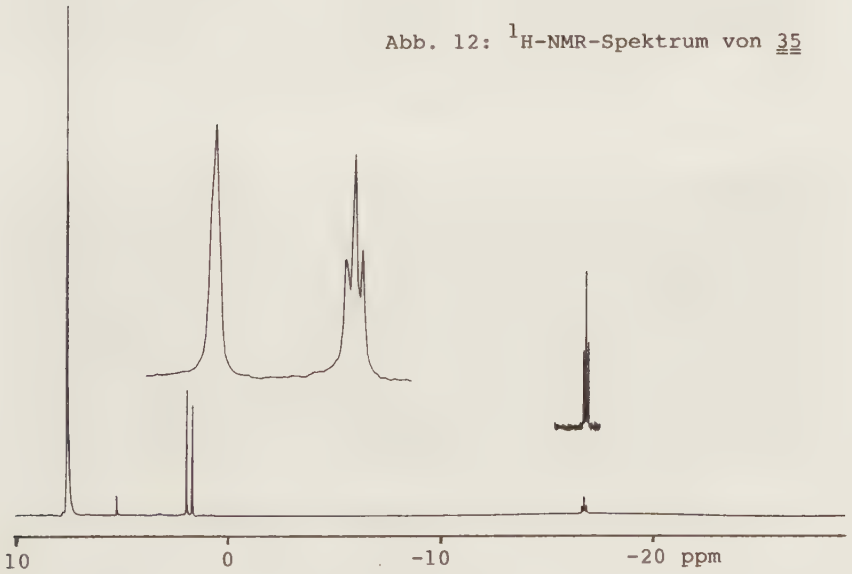


Abb. 12: ^{1}H-NMR-Spektrum von 35



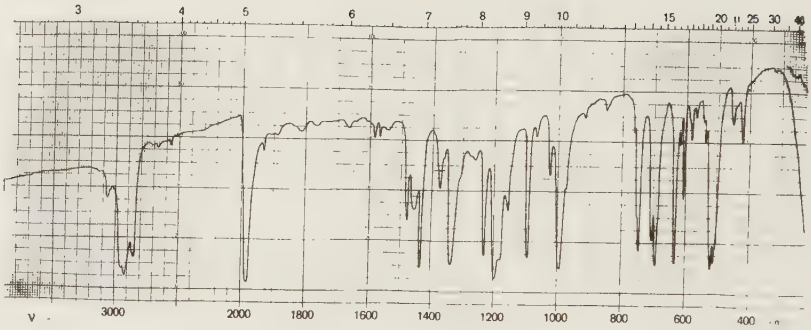


Abb. 13: IR-Spektrum von 28 in Nujol

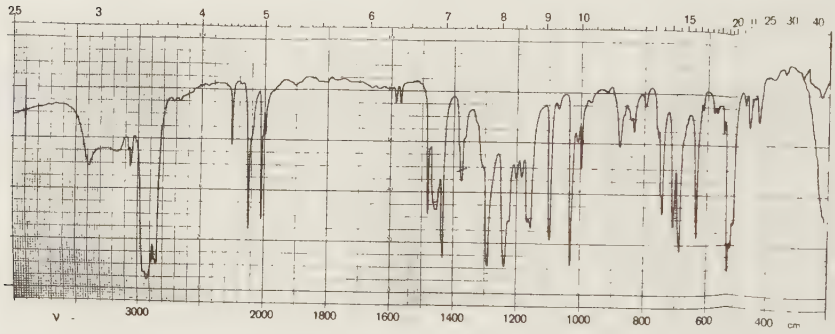


Abb. 14: IR-Spektrum von 31 in Nujol

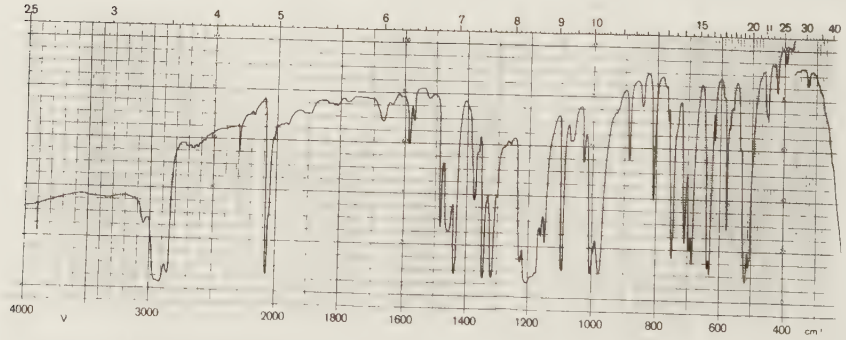


Abb. 15: IR-Spektrum von 32 in Nujol

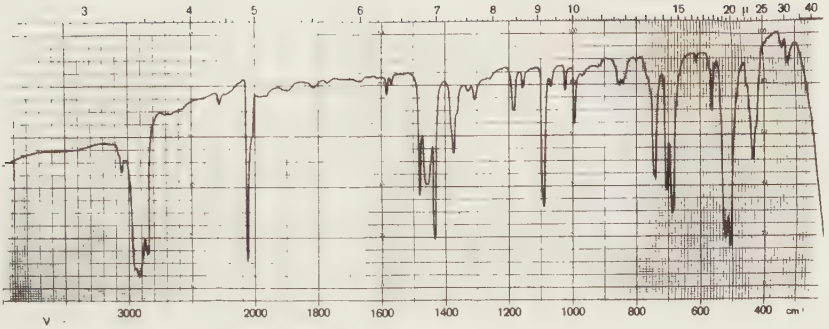


Abb. 16: IR-Spektrum von 3 in Nujol

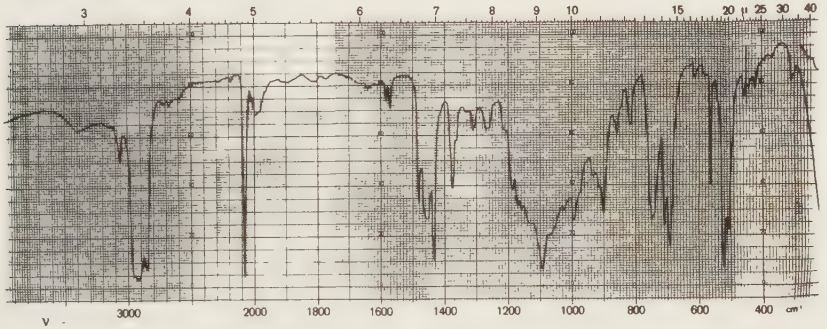


Abb. 17: IR-Spektrum von 34 in Nujol

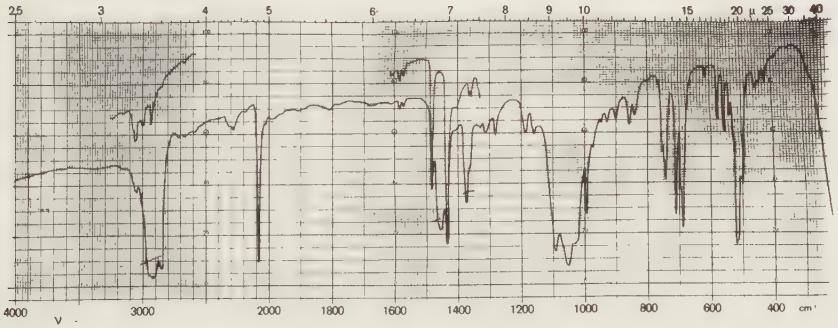


Abb. 18: IR-Spektrum von 35 in Nujol

C. Experimenteller Teil

1. Vorbemerkungen

1.1. Arbeitsmethodik

Alle Umsetzungen wurden in ausgeheizten Schlenkgefäßen unter Argonatmosphäre durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden nach den üblichen Methoden[207] gereinigt und absolutiert und unter Schutzgas aufbewahrt. Zur Entfernung von Wasser- und Sauerstoffspuren wurde das verwendete Spezial-Argon (Fa. Linde AG) nach Druckreduzierung auf 300 Torr durch eine Säule mit Chrom(II)-oxid auf Silicagel[208] (5x90cm) und zwei in Serie geschaltete Säulen (4x80cm) mit Molekularsieb 4 Å (Fa. Merck) geleitet. Der Überdruck wurde mit einem weiteren Reduzierventil auf 60 Torr und der Durchfluß an jedem einzelnen Anschluß durch eine Glaskapillare auf 1,0-1,3 l/min begrenzt.
Zur Trennung fest-flüssiger Substanzgemische unter Schutzgas erwies sich eine Laborzentrifuge (Macrofuge 6-4, Fa. Heraeus-Christ) mit Polyamideinsätzen zur Aufnahme der Glasgefäße als sehr vorteilhaft.

1.2. Physikalische Messungen

Die physikalischen Messungen wurden mit folgenden Geräten ausgeführt:

IR-Spektroskopie: Perkin-Elmer Infracord Modell 297 (für Übersichtsmessungen im Bereich 600-4000cm^{-1})
Perkin-Elmer-IR-Doppelstrahlphotometer Modell 325

NMR-Spektroskopie: Varian EM 360

Varian A 60

Varian FT 80

Jeol FX 90

Bruker WP 200

Röntgenstrukturanalyse: Syntex R3 Crystallographic System

Schmelz- und Zersetzungspunkte: Meltemp (Fa. Laboratory Devices, Cambridge)

Leitfähigkeitsbestimmung: WTW Leitfähigkeitsmesser LBR (Fa. Wiss Techn. Werkstätten, Weilheim)

Die NMR-Spektren wurden von gesättigten Lösungen aufgenommen. Bei ^{1}H-NMR-Spektren wurde meistens das Signal des Lösungsmittels als Standard, bei ^{19}F- und ^{31}P-NMR-Spektren ein externer Standard verwendet. Die Aufnahme einiger ^{1}H-NMR-Spektren erfolgte in undeuterierten Lösungsmitteln mit Entkopplung des Lösungsmittelsignals (homo-gated-decoupling).
Schmelz- und Zersetzungspunkte wurden im geschlossenen Röhrchen gemessen.

1.3. Elementaranalysen

Die C-, H-, N- und S-Analysen der dargestellten Verbindungen wurden im mikroanalytischen Labor des Instituts für anorganische Chemie der Universität München ausgeführt.

1.4. Ausgangsverbindungen

Die Edelmetall-Ausgangsverbindungen wurden von der Fa. Degussa bezogen. HBF_4-Etherat (Fa. Merck) und HPF_6-Etherat (Fa. Columbia, Atlanta, USA) wurden ohne weitere Behandlung eingesetzt. Trifluormethansulfonsäure (Fa. Fluka) wurde destilliert (43°C/

Ölpumpenvakuum). Nonafluorbutansulfonsäure wurde aus dem Kaliumsalz, das freundlicherweise von der Fa. Bayer AG zur Verfügung gestellt wurde, durch Umsetzung mit konzentrierter Schwefelsäure freigesetzt und durch Destillation abgetrennt (65°/Ölpumpenvakuum). $AgBF_4$ und $AgCF_3SO_3$ (Fa. Fluka) wurden 10h am Hochvakuum getrocknet und im Schlenkrohr unter Lichtausschluß aufbewahrt.

Die folgenden Ausgangsmetallkomplexe wurden nach Literaturmethoden synthetisiert:

$(PPh_3)_2(CO)(Cl)Ir$[209], $(PPh_3)_2(CO)(J)Ir$[210],
$(PPh_3)_2(N_2)(Cl)Ir$[130], $(PPh_3)_2(CO)(Cl)(H)(BF_4)Ir$[75],
$(PPh_3)_2(CO)(Cl)(CH_3)(BF_4)Ir$[75], $[(PPh_3)_2(CO)(CH_3CN)Ir]^+BF_4^-$[211],
$(PPh_3)_2(CO)(H)(Cl)_2Ir$[148], $(PPh_3)_2(CO)(Br)Ir$[210].

2. Darstellung der Verbindungen aus Abschnitt 2.

Carbonyl-chloro-hexafluorophosphato-hydrido-bis(triphenylphosphan)-iridium(III)

$(PPh_3)_2(CO)(Cl)(H)Ir(FPF_5)$ (1):

Ein mit einem Fön erhitztes Teflonrohr wird in ein ausgeheiztes Schlenkrohr eingebracht und evakuiert. Nach Belüften mit Argon werden 330 mg $(PPh_3)_2(CO)(Cl)Ir$ (0,42 mmol) in das Teflonrohr eingewogen und in 5 ml CH_2Cl_2 suspendiert. Mit einer Pipette werden 0,090 ml HPF_6-Etherat (0,52 mmol) zugegeben und 2,5 h gerührt. Die entstandene farblose Lösung wird in 20 ml n-Pentan eingerührt. Der ausgefallene farblose Niederschlag wird abzentrifugiert, zweimal mit je 10 ml n-Pentan gewaschen und 4 h am Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 365 mg (93%)

$C_{37}H_{31}ClF_6IrOP_3$	Ber.	C 47,98	H 3,37
(926,2)	Gef.	C 47,41	H 3,97

Carbonyl-chloro-difluorphosphato-hydrido-bis(triphenylphosphan)-iridium(III)

$(PPh_3)_2(CO)(Cl)(H)Ir(OPOF_2)$ (2):

Setzt man festes 1 oder eine Lösung in CH_2Cl_2 einer feuchten Atmosphäre aus, so bildet sich 2. Aus einer gesättigten Lösung von 1 fallen dabei farblose Kristalle von 2 aus.

Auch beim Rühren von 1 mit überschüssigem HPF_6-Etherat in Glasgefäßen bildet sich ebenfalls langsam 2.

Ausbeute: quantitativ

$C_{37}H_{31}ClF_2IrO_3P_3$	Ber.	C 50,37	H 3,54
(882,2)	Gef.	C 49,18	H 3,88

Carbonyl-chloro-hydrido-tetrachloroaluminato-bis(triphenylphosphan)iridium(III)

$(PPh_3)_2(CO)(Cl)(H)Ir(ClAlCl_3)$ (3):

730 mg $(PPh_3)_2(CO)(Cl)_2(H)Ir$ (0,97 mmol) und 151 mg $AlCl_3$ (1,13 mmol) werden in ein Schlenkrohr eingewogen und 10 ml CH_2Cl_2 zugegeben. Beim Rühren entsteht aus der farblosen Suspension innerhalb von 10 Minuten eine klare Lösung. Durch Zugabe von 20 ml n-Pentan wird 3 als farbloser Niederschlag ausgefällt. Dieser wird abzentrifugiert, mit 10 ml n-Pentan gewaschen und 4 h am Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 700 mg (76%)

$C_{37}H_{31}AlCl_5IrOP_2$	Ber.	C 46,78	H 3,29
(950,1)	Gef.	C 45,96	H 3,70

Bromo-carbonyl-hydrido-tetrafluoroborato-bis(triphenylphosphan)-iridium(III)

$(PPh_3)_2(CO)(Br)(H)Ir(FBF_3)$ (4):

Zu einer Suspension von 290 mg $(PPh_3)_2(CO)(Br)Ir$ (0,35 mmol) in 5 ml CH_2Cl_2 werden 0,049 ml HBF_4-Etherat (0,35 mmol) pipettiert. Es entsteht eine klare, blaßgelbe Lösung, aus der nach 30 Minuten Rühren mit 10 ml n-Pentan das farblose Produkt gefällt wird. Der Niederschlag wird abzentrifugiert und nach Abgießen der Mutterlauge zweimal mit je 10 ml n-Pentan gewaschen. Anschließend wird er mehrere Stunden am Hochvakuum

getrocknet.

Ausbeute: 280 mg (81%)

3. Darstellung der Verbindungen aus Abschnitt 3.

Aqua-carbonyl-chloro-hydrido-bis(triphenylphosphan)-iridium(III)-tetrafluoroborat

$[(PPh_3)_2(CO)(Cl)(H)Ir(OH_2)]^+BF_4^-$ (5):

Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse von 5 werden erhalten, wenn man eine gesättigte Lösung von $(PPh_3)_2(CO)(Cl)(H)Ir(FBF_3)$ in CH_2Cl_2 mit geringem Zutritt von Luftfeuchtigkeit (z.B. Diffusion durch einen Gummistopfen) langsam eindunsten läßt.

Dicarbonyl-chloro-hydrido-bis(triphenylphosphan)-iridium(III)-tetrafluoroborat

$[(PPh_3)_2(CO)_2(Cl)(H)Ir]^+BF_4^-$ (6):

Eine Suspension von 610 mg $(PPh_3)_2(CO)(Cl)(H)Ir(FBF_3)$ (0,70 mmol) in 8 ml CH_2Cl_2 wird mit einer CO-Atmosphäre umgesetzt. Dazu wird die Lösung gekühlt, das Schlenkrohr evakuiert. und mit CO belüftet. Beim Rühren entsteht rasch eine klare Lösung, aus der nach 20 Minuten 6 durch Zugabe von 30 ml n-Pentan ausgefällt wird. Der farblose Niederschlag wird abzentrifugiert, zweimal mit je 10 ml n-Pentan gewaschen und 4 h am Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 630 mg (99%)

$C_{38}H_{31}BClF_4IrO_2P_2$	Ber.	C 50,93	H 3,49
(896,0)	Gef.	C 47,85	H 3,43

Umsetzung von $(PPh_3)_2(CO)(Cl)(CH_3)Ir(FBF_3)$ mit CO

320 mg $(PPh_3)_2(CO)(Cl)(CH_3)Ir(FBF_3)$ (0,37 mmol) werden in 6 ml

CH_2Cl_2 suspendiert und unter Rühren mit einer CO-Atmosphäre umgesetzt. Dabei entsteht aus der gelblichen Suspension eine klare, farblose Lösung. Nach 2 h wird mit 25 ml n-Pentan ein gelbliches Öl ausgefällt, das schnell zu einem kristallinen Niederschlag wird. Das farblose Produkt wird abzentrifugiert, zweimal mit je 10 ml n-Pentan gewaschen und am Hochvakuum getrocknet. Es besteht aus einem Gemisch aus 7 und 8.

Ausbeute: 300 mg

4. Darstellung der Verbindungen aus Abschnitt 4.

Chloro-distickstoff-hydrido-nonafluorbutansulfonato-bis(triphenylphosphan)-iridium(III)

$(PPh_3)_2(N_2)(Cl)(H)Ir(OSO_2C_4F_9)$ (9):

760 mg $(PPh_3)_2(N_2)(Cl)Ir$ (0,97 mmol) werden in 8 ml CH_2Cl_2 suspendiert und auf -20°C gekühlt. Nach der Zugabe von 0,173 ml $C_4F_9SO_3H$ (0,97 mmol) und Rühren bei -20°C entsteht eine klare, braungelbe Lösung. Nach 40 Minuten werden langsam 30 ml n-Pentan zur Lösung getropft. Ein blaßgelber Niederschlag fällt aus, der in der Kälte abzentrifugiert und nach Abgießen der Mutterlauge zweimal mit je 10 ml kaltem (-20°C) n-Pentan gewaschen wird. 9 wird bei -15 bis -10°C 7 h am Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 850 mg (81%)

$C_{40}H_{31}ClF_9IrN_2O_3P_2S$	Ber.	C 44,47	H 2,89	N 2,59
(1080,4)	Gef.	C 43,61	H 2,96	N 2,09

Chloro-distickstoff-hydrido-tetrafluoroborato-bis(triphenylphosphan)-iridium(III)

$(PPh_3)_2(N_2)(Cl)(H)Ir(FBF_3)$ (10):

1,36 g $(PPh_3)_2(N_2)(Cl)Ir$ (1,74 mmol) werden in 12 ml CH_2Cl_2 suspendiert. Zu der auf -25°C gekühlten Suspension werden 0,260 ml HBF_4-Etherat (1,89 mmol) gegeben und 1 h bei dieser Temperatur gerührt. Der gelbliche Niederschlag wird in der Kälte abzentrifugiert und dreimal mit je 8 ml kaltem (-25°C) CH_2Cl_2 gewaschen. Schließlich wird der farblose Festkörper in der Kälte dreimal mit je 10 ml kaltem n-Pentan gewaschen und 8 h bei -20 bis 0°C am Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 1,44 g (95%)

$C_{36}H_{31}BClF_4IrN_2P_2$	Ber.	C 49,81	H 3,60	N 3,23
(868,1)	Gef.	C 49,97	H 4,78	N 3,12

Aqua-chloro-distickstoff-hydrido-bis(triphenylphosphan)-iridium(III)-tetrafluoroborat

$[(PPh_3)_2(N_2)(Cl)(H)Ir(OH_2)]^+BF_4^-$ (11):

Ein Schlenkrohr mit 80 mg 10 (0,09 mmol) wird evakuiert und mit einer H_2O-gesättigten Argonatmosphäre belüftet. Nach fünf Tagen bei -20°C im Kühlschrank wird das farblose Produkt 5 h bei 0°C am Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: quantitativ

Chloro-distickstoff-hydrido-methanol-bis(triphenylphosphan)-iridium(III)-tetrafluoroborat

$[(PPh_3)_2(N_2)(Cl)(H)Ir(CH_3OH)]^+BF_4^-$ (12):

100 mg 10 (0,12 mmol) werden in 5 ml kaltem (-25°C) CH_2Cl_2 suspendiert und 0,005 ml CH_3OH (0,13 mmol) zugegeben. Es entsteht sofort eine klare, farblose Lösung. Nach 10 Minuten wird aus der bei -25°C gerührten Lösung durch langsame Zugabe von 20 ml n-Pentan 12 als farbloser Niederschlag ausgefällt. Dieser wird in der Kälte abzentrifugiert, mit 10 ml kaltem n-Pentan gewaschen und 5 h bei -15 bis -5°C am Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 100 mg (92%)

$C_{37}H_{35}BClF_4IrN_2OP_2$	Ber.	C 49,37	H 3,92	N 3,11
(900,1)	Gef.	C 48,79	H 4,29	N 3,28

Umsetzung von 10 mit L (L = Aceton, Tetrahydrofuran, Acetonitril):

Im NMR-Versuch werden dabei die Solvens-Komplexe 13 (L = Aceton), 14 (L = Tetrahydrofuran) und 15 (L = Acetonitril) erhalten.

a) L = Aceton:

40 mg 10 (0,05 mmol) werden in einem 5 mm-NMR-Rohr in 0,45 ml CD_2Cl_2 bei -35°C suspendiert und 0,006 ml Aceton (0,08 mmol) zugegeben. Beim Schütteln entsteht schnell eine klare, blaßgelbe Lösung.

b) L = Tetrahydrofuran:

Analog werden 44 mg 10 (0,05 mmol) und 0,006 ml Tetrahydrofuran (0,07 mmol) bei -35°C in 0,45 ml CD_2Cl_2 umgesetzt.

c) L = Acetonitril:

Bei der gleichen Umsetzung von 52 mg 10 (0,06 mmol) mit 0,006 ml

Acetonitril (0,11 mmol) bei -35°C in 0,45 ml CD_2Cl_2 erhält man eine farblose Lösung von 15.

Carbonyl-chloro-distickstoff-hydrido-bis(triphenylphosphan)-iridium(III)-tetrafluoroborat

$[(PPh_3)_2(N_2)(Cl)(H)Ir(CO)]^+BF_4^-$ (16):

450 mg 10 (0,52 mmol) werden in 8 ml vorgekühltem CH_2Cl_2 bei -35°C suspendiert. Das Schlenkrohr wird evakuiert und mit CO (1 bar) belüftet. Aus der kräftig gerührten Suspension entsteht innerhalb von 30 Minuten eine klare, farblose Lösung. 16 wird durch Zugabe von 25 ml vorgekühltem n-Pentan ausgefällt. Der farblose Niederschlag wird in der Kälte abzentrifugiert, zweimal mit je 10 ml kaltem n-Pentan gewaschen und 4 h bei -15°C am Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 400 mg (86%)

Chloro-distickstoff-ethylen-hydrido-bis(triphenylphosphan)-iridium(III)-tetrafluoroborat

$[(PPh_3)_2(N_2)(Cl)(H)Ir(C_2H_4)]^+BF_4^-$ (17):

270 mg 10 (0,31 mmol) werden in 7 ml kaltem CH_2Cl_2 suspendiert und bei -40°C mit Ethylen umgesetzt. Dazu wird das Schlenkrohr evakuiert und mit Ethylen belüftet. Innerhalb von einigen Minuten entsteht eine klare, farblose Lösung. Nach 30 Minuten wird durch Zugabe von 20 ml kaltem n-Pentan 17 als farbloser Niederschlag ausgefällt. Die zunächst teilweise ölige Substanz kristallisiert beim längeren Rühren bei -30°C zu einem farblosen Pulver. Der Niederschlag wird in der Kälte abzentrifugiert und bei -25 bis -20°C am Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 240 mg (86%)

Chloro-hydrido-tris(triphenylphosphan)-iridium(III)-nonafluorbutansulfonat

$[(PPh_3)_3(Cl)(H)Ir]^+C_4F_9SO_3^-$ (18b):

500 mg 9 (0,58 mmol) werden bei -25°C in 10 ml CH_2Cl_2 suspendiert und 310 mg Triphenylphosphan (1,18 mmol) zugegeben. Die entstehende rote Lösung wird aus dem Kühlbad genommen und bei Raumtemperatur 40 ml n-Pentan zugegeben. Dabei fällt ein hellrotes Öl aus, das nach längerem Rühren kristallisiert. Der blaß orange-gelbe Niederschlag wird abzentrifugiert, viermal mit je 10 ml n-Pentan gewaschen und 3 h am Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 670 mg (88%)

$C_{58}H_{46}ClF_9IrO_3P_3S$	Ber.	C 52,99	H 3,53
(1314,6)	Gef.	C 53,50	H 3,62

Auf die gleiche Weise wurde aus 10 und Triphenylphosphan $[(PPh_3)_3(Cl)(H)Ir]^+BF_4^-$ (18a) dargestellt.

Chloro-bis(diphenylphosphino)ethan-hydrido-iridium(III)-tetrafluoroborat

$[(Ph_2PCH_2CH_2PPh_2)_2(Cl)(H)Ir]^+BF_4^-$ (19a):

400 mg 10 (0,46 mmol) werden in 8 ml kaltem (-25°C) CH_2Cl_2 suspendiert und 450 mg trockenes 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan (1,13 mmol) zugegeben. Die entstehende klare, hellrote Lösung wird 0,5 h bei -25°C gerührt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird durch Zugabe von 30 ml n-Pentan ein blaßgelber Niederschlag ausgefällt, der dreimal mit je 10 ml n-Pentan gewaschen und 3 h am Hochvakuum getrocknet wird.

Ausbeute: 420 mg

$C_{52}H_{49}BClF_4IrP_4$	Ber.	C 56,15	H 4,44
(1112,3)	Gef.	C 56,83	H 4,67

Auf die gleiche Weise wurde aus 360 mg 9 (0,34 mmol) und 400 mg 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan $[(Ph_2PCH_2CH_2PPh_2)_2(Cl)(H)Ir]^+ C_4F_9SO_3^-$ (19b) dargestellt.

Bis(aceton)-chloro-hydrido-bis(triphenylphosphan)-iridium(III)-tetrafluoroborat

$[(PPh_3)_2(Cl)(H)Ir(OC_3H_6)_2]^+BF_4^-$ (20):

Bei -25°C werden 95 mg 10 (0,11 mmol) in 4 ml kaltem CH_2Cl_2 suspendiert und 0,020 ml Aceton (0,27 mmol) mit der Pipette zugegeben. Es entsteht rasch eine klare, farblose Lösung. Diese wird 30 Minuten bei -25°C, dann 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Aus der blaßgelben Lösung wird durch Zugabe von 10 ml n-Pentan ein farbloser Niederschlag ausgefällt. Dieser wird abzentrifugiert, zweimal mit je 5 ml n-Pentan gewaschen und 4 h am Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 70 mg (67%)

$C_{42}H_{43}BClF_4IrO_2P_2$	Ber.	C 52,76	H 4,53
(956,2)	Gef.	C 50,42	H 4,31

Bis(acetonitril)-chloro-hydrido-bis(triphenylphosphan)-iridium(III)-tetrafluoroborat

$[(PPh_3)_2(Cl)(H)Ir(NCCH_3)_2]^+BF_4^-$ (21):

Zu einer Suspension von 490 mg 10 (0,56 mmol) in 7 ml kaltem (-30°C) CH_2Cl_2 werden langsam 0,20 ml Acetonitril (3,4 mmol)

gegeben. Es entsteht rasch eine klare Lösung, die nach 30 Minuten aus dem Kühlbad genommen und bei Raumtemperatur 10 h weitergerührt wird. Dabei fällt 21 als farbloser Niederschlag aus, der abzentrifugiert, dreimal mit je 3 ml CH_2Cl_2 gewaschen und 4 h am Hochvakuum getrocknet wird.

Ausbeute: 320 mg (62%)

$C_{40}H_{37}BClF_4IrN_2P_2$	Ber.	C 52,10	H 4,04	N 3,04
(922,2)	Gef.	C 53,32	H 4,19	N 3,00

Chloro-N,N-diethyldithiocarbamato-hydrido-bis(triphenylphosphan)-iridium(III)

$(PPh_3)_2(Cl)(H)Ir(S_2CN(C_2H_5)_2)$ (22):

Zu einer Suspension von 270 mg 10 (0,31 mmol) in 10 ml kaltem (-30°C) CH_2Cl_2 werden 57 mg völlig trockenes Natrium-N,N-Diethyldithiocarbamat (0,33 mmol) gegeben und gerührt. Nach 1,5 h wird die dabei entstandene gelbe Suspension aus dem Kühlbad genommen und bei Raumtemperatur weitergerührt. Zu der erhaltenen gelben Lösung werden 20 ml n-Pentan gegeben. Der dabei ausgefallene Niederschlag wird nach kurzem Rühren in einer Fritte von der gelben Lösung abgetrennt. Aus der Lösung fällt 22 bei Zugabe von weiteren 20 ml n-Pentan und Kühlen auf -10°C als hellgelbes Pulver aus. Der Niederschlag wird abzentrifugiert, mit 10 ml n-Pentan gewaschen und 3 h am Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 200 mg (72%)

$C_{41}H_{41}ClIrNP_2S_2$	Ber.	C 54,62	H 4,58	N 1,55	S 7,11
(901,5)	Gef.	C 50,86	H 4,58	N 1,61	S 7,13

Chloro-hydrido-bis(triphenylphosphan)-valinato-iridium(III)

$(PPh_3)_2(Cl)(H)Ir(O_2CCH(C_3H_7)NH_2)$ (23):

290 mg 10 (0,334 mmol) und 48 mg völlig trockenes Natrium-Valinat (0,35 mmol; aus L-Valin und einer äquivalenten Menge 0,1-molarer NaOH hergestellt) werden in ein Schlenkrohr eingewogen und im Kühlbad 8 ml vorgekühltes CH_2Cl_2 zugegeben. Bei -25°C wird die farblose Suspension 4 Tage gerührt. Dann wird das Schlenkrohr aus dem Kühlbad genommen und 5 h bei Raumtemperatur weitergerührt. Zu der trüben gelben Lösung werden 15 ml n-Pentan pipettiert und der ausgefallene Niederschlag über eine G4-Fritte abfiltriert. Zu der gelben Lösung werden weitere 10 ml n-Pentan gegeben. Langsam fallen hellgelbe Kristalle von 23 aus. Die Mutterlauge wird abpipettiert, die Kristalle mit 10 ml n-Pentan gewaschen und 1 h am Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 60 mg (21%)

Schmelzpunkt: 160°C (Zers.)

$C_{41}H_{41}ClIrNO_2P_2$	Ber.	C 56,64	H 4,75	N 1,61
(869,4)	Gef.	C 54,76	H 4,67	N 1,58

Chloro-hydrido-9-methylguanin-bis(triphenylphosphan)-iridium(III)-tetrafluoroborat

$[(PPh_3)_2(Cl)(H)Ir(C_6H_7N_5O)]^+BF_4^-$ (24):

590 mg 10 (0,68 mmol) und 115 mg völlig trockenes 9-Methylguanin (0,69 mmol) werden in ein Schlenkrohr eingewogen und bei -10°C noch einmal 2 h am Hochvakuum getrocknet. Dann werden 9 ml auf -20°C vorgekühltes CH_2Cl_2 zugegeben und 48 h bei -25°C gerührt. Die erhaltene Suspension wird aus dem Kühlbad genommen und 1 h

bei Raumtemperatur gerührt. Der farblose Niederschlag wird abzentrifugiert, mit 6 ml CH_2Cl_2 und zweimal mit je 10 ml n-Pentan gewaschen. Anschließend wird das Produkt 3 h am Hochvakuum getrocknet. Zur weiteren Reinigung wird eine Probe von 120 mg in 11 ml Methanol aufgelöst, von einem geringen ungelösten Rückstand abfiltriert und 24 durch Zugabe von 13 ml Diethylether und 18 ml n-Pentan aus der Lösung gefällt. Der Niederschlag wird abzentrifugiert, mit 10 ml n-Pentan gewaschen und 3 h am Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 630 mg (92%)

$C_{42}H_{38}BClF_4IrN_5OP_2$	Ber.	C 50,18	H 3,81	N 6,97
(1005,2)	Gef.	C 49,51	H 4,66	N 7,62

Chloro-distickstoff-hydrido-9-methylguanin-bis(triphenylphosphan)-iridium(III)-nonafluorbutansulfonat

$[(PPh_3)_2(N_2)(Cl)(H)Ir(C_6H_7N_5O)]^+C_4F_9SO_3^-$ (25):

540 mg 9 (0,50 mmol) und 80,2 mg 9-Methylguanin (0,49 mmol) werden in ein Schlenkrohr eingewogen. 15 ml kaltes (-25°) CH_2Cl_2 werden zugegeben und die Suspension bei -25°C 48 h gerührt. Der farblose Niederschlag wird bei tiefer Temperatur abzentrifugiert, zuerst mit 8 ml kaltem CH_2Cl_2 und danach zweimal mit je 10 ml n-Pentan gewaschen. Das farblose Produkt wird 5 h bei -10 bis -5°C am Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 580 mg (93%)

$C_{46}H_{38}ClF_9IrN_7O_4P_2S$	Ber.	C 44,36	H 3,08	N 7,87
(1245,5)	Gef.	C 43,86	H 3,74	N 7,95

Dichloro-hydrido-9-methylguanin-bis(triphenylphosphan)-iridium(III)

$(PPh_3)_2(Cl)_2(H)Ir(C_6H_7N_5O)$ (27):

Läßt man eine gesättigte Lösung von 24 in Methanol (0,01 mol/l) einige Tage bei Raumtemperatur stehen, so beginnen farblose Kristalle von 27 auszufallen.

Katalytische Hydrierung von Cyclohexen mit 10:

75 mg 10 (0,086 mmol) werden in ein Schlenkrohr eingewogen und in 4 ml kaltem CH_2Cl_2 suspendiert. 1,90 ml (18,7 mmol) Cyclohexen werden zugegeben. Das Schlenkrohr wird evakuiert, mit H_2 belüftet, an eine Gasbürette angeschlossen und aus dem Kühlbad in ein Wasserbad von 24°C gestellt. Aus der Suspension entsteht eine hellgelbe Lösung. Die Hydrierung erfolgt in der kräftig gerührten Lösung bei einem H_2-Druck von 1 bar. Der Verbrauch wird an der Gasbürette abgelesen und gegen die Zeit aufgetragen. Die Anfangsgeschwindigkeit der Reaktion beträgt 60 mol/mol(Kat.)·h. Der Umsatz wird anhand des H_2-Verbrauchs zu 98% bestimmt. Der Katalysator wird mit 10 ml n-Pentan ausgefällt. Aus der Mutterlauge werden die Lösungsmittel abgezogen, Cyclohexan abdestilliert und durch sein ^{1}H-NMR-Spektrum nachgewiesen.

Isomerisierung von 1,5-Cyclooctadien mit 10:

150 mg 10 (0,17 mmol) werden in 7 ml kaltem CH_2Cl_2 suspendiert und bei -25°C 0,68 ml 1,5-Cyclooctadien (5,55 mmol) zugegeben. Das Schlenkrohr wird aus dem Kühlbad genommen und bei Raumtemperatur gerührt. Bereits nach 20 Minuten wird anhand des IR-Spektrums in der roten Lösung nur noch zum 1,3-Cyclooctadien

isomerisiertes Diolefin gefunden. Dieses wird durch Ausfällen des Katalysators mit n-Pentan, Abziehen der Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum und Destillation des flüssigen Rückstandes im Ölpumpenvakuum rein isoliert und durch sein ^{1}H-NMR-Spektrum nachgewiesen.

Umsetzung von 10 mit 2,5-Norbornadien

100 mg 10 (0,12 mmol) werden in 4 ml kaltem CH_2Cl_2 suspendiert und bei -30°C 0,015 ml 2,5-Norbornadien (0,13 mmol) zugegeben. Beim langsamen Erwärmen der Lösung auf Raumtemperatur erhält man eine rötlich gefärbte Lösung.

5. Darstellung der Verbindungen aus Abschnitt 5.

Carbonyl-trifluormethansulfonato-bis(triphenylphosphan)-iridium(I) $(PPh_3)_2(CO)Ir(OSO_2CF_3)$ (28):

325,3 mg $(PPh_3)_2(CO)(Cl)Ir$ (0,417 mmol) und 112,1 mg $AgCF_3SO_3$ (0,438 mmol) werden in ein Schlenkrohr eingewogen und noch einmal 1 h am Hochvakuum getrocknet. Nach Zugabe von 6,5 ml CH_2Cl_2 wird 3 h gerührt. Das ausgefallene AgCl wird abzentrifugiert und die Lösung über eine G4-Fritte filtriert. Aus der gelben Lösung wird 28 durch Zugabe von 25 ml n-Pentan und Abkühlen auf -10°C ausgefällt. Der Niederschlag wird abzentrifugiert, nach Abgießen der Mutterlauge zweimal mit je 10 ml n-Pentan gewaschen und 5 h am Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 320 mg (86%)

Schmelzpunkt: 165°C (Zers.)

$C_{38}H_{30}F_3IrO_4P_2S$	Ber.	C 51,06 H 3,38
(893,9)	Gef.	C 49,15 H 3,80

Umsetzung von $(PPh_3)_2(CO)(Cl)Ir$ mit $AgBF_4$:

284 mg $(PPh_3)_2(CO)(Cl)Ir$ (0,364 mmol) und 72 mg $AgBF_4$ (0,37 mmol) werden in ein Schlenkrohr eingewogen und noch einmal 2 h am Hochvakuum getrocknet. Nach Abkühlen auf -20°C werden 6,5 ml CH_2Cl_2 zugegeben und gerührt. In kurzer Zeit bildet sich eine klare, orange-farbene Lösung. Nach etwa 1 h beginnt sie sich von ausgefallenem AgCl schwach zu trüben. Bei der langsamen Zugabe von 20 ml n-Pentan fällt ein öliger gelber Niederschlag aus. Dieser wird abzentrifugiert und durch Rühren mit 10 ml kaltem n-Pentan zum Kristallisieren gebracht. Der gelbe Niederschlag wird abzentrifugiert, mit 10 ml kaltem n-Pentan gewaschen und 3 h bei 0°C am Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 200 mg (63%)

$C_{74}H_{60}AgBCl_2F_4Ir_2O_2P_4$	Ber.	C 50,64 H 3,45
(1755,2)	Gef.	C 49,32 H 4,05

Umsetzung von $(PPh_3)_2(CO)(J)Ir$ mit $AgBF_4$:

370 mg $(PPh_3)_2(CO)(J)Ir$ (0,424 mmol) und 84,4 mg $AgBF_4$ (0,435 mmol) werden in ein Schlenkrohr eingewogen und am Hochvakuum noch einmal 2 h getrocknet. Nach Abkühlen auf -10°C werden 7 ml CH_2Cl_2 zugegeben und 3 h gerührt. Das ausgefallene AgJ wird bei Raumtemperatur schnell abfiltriert und zu der orangefarbenen Lösung bei -15°C soviel n-Oktan zugetropft, bis sich die Lösung zu trüben beginnt. Aus der Mischung wird CH_2Cl_2 langsam am Ölpumpenvakuum abgezogen. Dabei fällt ein gelbes

Öl aus, das abzentrifugiert wird und beim Rühren mit 10 ml n-Pentan langsam zu einem schmutzig gelben Niederschlag kristallisiert. Dieser wird abzentrifugiert, mit 10 ml n-Pentan gewaschen und 4 h am Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 260 mg (74%)

$C_{37}H_{30}BF_4IrOP_2$	Ber.	C 53,44	H 3,64	
(831,6)	Gef.	C 45,11	H 3,66	

Umsetzung von $(PPh_3)_2(N_2)(Cl)Ir$ mit $AgBF_4$:

240 mg $(PPh_3)_2(N_2)(Cl)Ir$ (0,31 mmol) und 59,2 mg $AgBF_4$ (0,30 mmol) werden in ein Schlenkrohr eingewogen und am Hochvakuum noch einmal 2 h getrocknet. Nach Abkühlen auf -25°C werden 15 ml Toluol zugegeben. Die Mischung wird 5 h bei etwa -20°C gerührt. Danach wird die entstandene gelbe Lösung schnell in ein gekühltes Schlenkrohr filtriert. Durch Zutropfen von 10 ml n-Pentan wird bei -20°C ein gelber Niederschlag ausgefällt. Dieser wird in der Kälte abzentrifugiert, zweimal mit je 10 ml kaltem n-Pentan gewaschen und 6 h bei -10 bis 0°C am Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 150 mg

$C_{72}H_{60}AgBCl_2F_4Ir_2N_4P_4$	Ber.	C 49,23	H 3,45	N 3,19	
	Gef.	C 50,04	H 3,95	N 1,66	

Umsetzung von 30 mit Cyclopentan in Gegenwart von 3,3-Dimethylbuten-1:

220 mg 30 (0,26 mmol) werden in 15 ml kaltem $C_2H_4Cl_2$ suspendiert und bei -30°C 2,0 ml Cyclopentan sowie 0,072 ml 3,3-Dimethylbuten-1 (0,56 mmol) zugegeben. Die schwach getrübte gelbe

Lösung wird gerührt und aus dem Kühlbad genommen. Die nach 45 Minuten braune Suspension wird 18 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen werden die Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand mit Methanol gewaschen und am Hochvakuum getrocknet. Von der Lösung des Rückstandes in $CDCl_3$ wird ein ^{1}H-NMR-Spektrum aufgenommen und $[(PPh_3)_2CpIr(H)]^+BF_4^-$ in kleinen Mengen nachgewiesen.

Umsetzung von 30 mit aromatischen Kohlenwasserstoffen:

Aus 226,3 mg $(PPh_3)_2(N_2)(Cl)Ir$ (0,29 mmol) und 59,0 mg $AgBF_4$ (0,30 mmol) wird eine Lösung von 30 in 3,2 ml CH_2Cl_2 hergestellt.

a) Umsetzung mit Benzol:

0,02 ml Benzol (0,2 mmol) werden in einem 5 mm-NMR-Rohr unter Schutzgas mit 0,45 ml der kalten Lösung von 30 (0,04 mmol) versetzt und nach dem Abschmelzen 24 h bei Raumtemperatur stehengelassen. Man erhält eine gelbe Lösung und einen dünnen, metallisch glänzenden Belag auf der Glaswand.

b) Umsetzung mit p-Xylol:

Auf die gleiche Weise werden 0,025 ml p-Xylol (0,20 mmol) mit 0,45 ml (0,04 mmol) der kalten Lösung von 30 umgesetzt. Die Reaktion bei Raumtemperatur ist langsamer als bei Benzol. Erst nach 5 Tagen ist eine ähnlich große Menge p-Xylol umgesetzt. Durch Zusatz von 0,007 ml CH_3CN (0,13 mmol) verschiebt sich das Signal des Hydridwasserstoffs im ^{1}H-NMR-Spektrum.

6. Darstellung der Verbindungen aus Abschnitt 6.

Carbonyl-dihydrido-trifluormethansulfonato-bis(triphenylphosphan)-iridium(III)

$(PPh_3)_2(CO)(H)_2Ir(OSO_2CF_3)$ (31):

130 mg 28 (0,15 mmol) werden in 8 ml CH_2Cl_2 gelöst und auf -20°C abgekühlt. Das Schlenkrohr wird evakuiert und mit H_2 gefüllt. Innerhalb von 30 Minuten wird die kräftig gerührte Lösung farblos. Bei Zugabe von 30 ml n-Pentan und Abkühlen auf -10°C fällt 31 aus. Der farblose Niederschlag wird abzentrifugiert und nach Abgießen der Mutterlauge 4 h am Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 70 mg (54%)

$C_{38}H_{32}F_3IrO_4P_2S$	Ber.	C 50,95	H 3,60
(895,9)	Gef.	C 48,30	H 4,27

Carbonyl-dideuterio-trifluormethansulfonato-bis(triphenylphosphan)-iridium(III)

$(PPh_3)_2(CO)(D)_2Ir(OSO_2CF_3)$ (31-D):

Aus d^6-Ethanol und Natrium-Metall wird bei -20°C D_2 entwickelt. Analog der Vorschrift für 31 wird D_2 mit 28 umgesetzt.

$C_{38}H_{30}D_2F_3IrO_4P_2S$	Ber.	C 50,83	H/D 3,81
(897,9)	Gef.	C 49,48	H/D 4,07

Carbonyl-hydrido-bis(trifluormethansulfonato)-bis(triphenylphosphan)-iridium(III)

$(PPh_3)_2(CO)(H)Ir(OSO_2CF_3)_2$ (32):

Wie bei der Darstellung von 28 werden 520 mg $(PPh_3)_2(CO)(Cl)Ir$ (0,67 mmol) in 10 ml CH_2Cl_2 mit 173 mg $AgCF_3SO_3$ (0,67 mmol) um-

gesetzt. Das ausgefallene AgCl wird nach 4 h über eine G4-Fritte abfiltriert und 0,058 ml CF_3SO_3H (0,66 mmol) zu der gelben Lösung gegeben. Nach einigen Minuten beginnt aus der entfärbten Lösung ein farbloser Niederschlag auszufallen. Es wird 1 h gerührt und die Fällung durch Zugabe von 10 ml n-Pentan vervollständigt. Man zentrifugiert und dekantiert. Der Niederschlag wird zweimal mit je 10 ml n-Pentan gewaschen und 4 h am Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 620 mg (89%)

Schmelzpunkt: 245°C (Zers.)

$C_{39}H_{31}F_6IrO_7P_2S_2$	Ber.	C 44,87	H 2,99	S 6,14
(1043,9)	Gef.	C 44,58	H 3,12	S 6,74

Carbonyl-hydrido-tetrafluoroborato-trifluormethansulfonato-bis(triphenylphosphan)-iridium(III)

$(PPh_3)_2(CO)(H)(CF_3SO_3)Ir(FBF_3)$ (33):

Zu einer Lösung von 235 mg 28 (0,26 mmol) in 5 ml CH_2Cl_2 werden 0,038 ml HBF_4-Etherat (0,27 mmol) gegeben. Die Lösung wird 2 h gerührt und entfärbt sich dabei fast vollständig. Bei Zugabe von 12 ml n-Pentan und Kühlen auf -15°C fällt ein farbloser Niederschlag aus. Dieser wird abzentrifugiert, mit 10 ml n-Pentan gewaschen und 3 h am Hochvakuum getrocknet. Beim Trocknen wird das Produkt blaßgelb.

Ausbeute: 240 mg (94%)

$C_{38}H_{31}BF_7IrO_4P_2S$	Ber.	C 46,49	H 3,18	
(981,7)	Gef.	C 45,05	H 2,96	

Carbonyl-hydrido-bis(tetrafluoroborato)-bis(triphenylphosphan)-iridium(III)

$(PPh_3)_2(CO)(H)Ir(FBF_3)_2$ (34):

615 mg $(PPh_3)_2(CO)(Cl)Ir$ (0,79 mmol) und 150,1 mg $AgBF_4$ (0,78 mmol) werden in ein Schlenkrohr eingewogen und noch einmal 2 h am Hochvakuum getrocknet. 8 ml auf -25°C vorgekühltes CH_2Cl_2 wird zugegeben und 16 h bei -23°C gerührt. Das nur unvollständig ausgefallene AgCl wird bei Raumtemperatur schnell in einer G4-Fritte abfiltriert. Die in einem gekühlten Schlenkrohr aufgefangene orangefarbene Lösung wird unter kräftigem Rühren mit 8 ml kaltem n-Pentan versetzt und 0,105 ml HBF_4-Etherat (0,76 mmol) mit einer Pipette zugegeben. Nach etwa 40 Minuten fällt ein farbloser Niederschlag aus. Es wird 30 Minuten weitergerührt und dann in der Kälte abzentrifugiert. Die Mutterlauge wird abgegossen und der Rückstand 9 h am Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 560 mg (69%)

$C_{37}H_{31}B_2F_8IrOP_2 \cdot AgCl$	Ber.	C 43,12 H 3,03
(1030,7)	Gef.	C 38,43 H 3,40

Bis(acetonitril)-carbonyl-hydrido-bis(triphenylphosphan)-iridium(III)-bis(tetrafluoroborat)

$[(PPh_3)_2(CO)(H)Ir(NCCH_3)_2]^{2+}(BF_4^-)_2$ (35):

Aus 518 mg $(PPh_3)_2(CO)(Cl)Ir$ (0,66 mmol) und 127,3 mg $AgBF_4$ (0,654 mmol) wird eine Lösung von $(PPh_3)_2(CO)(CH_3CN)Ir^+BF_4^-$ hergestellt. Von ausgefallenem AgCl wird die Lösung durch Abfiltrieren in einer G4-Fritte abgetrennt und anschließend auf -5°C gekühlt. Unter Rühren werden 0,094 ml HBF_4-Etherat

(0,68 mmol) zugegeben. Nach 1 h wird das Lösungsmittel am Ölpumpenvakuum vollständig abgezogen und der Rückstand 1 h am Hochvakuum getrocknet. Aus dem farblosen Festkörper wird 35 mit 8 ml CH_2Cl_2 herausgelöst und von unlöslichem AgCl abgefrittet. Aus der Lösung fällt 35 nach Zutropfen von 20 ml n-Pentan als farbloser Niederschlag wieder aus. Dieser wird abzentrifugiert, dreimal mit je 10 ml n-Pentan gewaschen und 5 h am Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 615 mg (92%)

Molare Leitfähigkeit (in CH_3CN; 25°C): 166 $\Omega^{-1} \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}$

$C_{41}H_{37}B_2F_8IrN_2OP_2$	Ber.	C 49,17	H 3,72	N 2,80
(1001,5)	Gef.	C 47,76	H 3,85	N 2,88

Carbonyl-chloro-methyl-tetrafluoroborato-bis(triphenylphosphan)-iridium(III)

$(PPh_3)_2(CO)(Cl)(CH_3)Ir(FBF_3)$ (36):

Analog zur Vorschrift für 29 werden 395 mg $(PPh_3)_2(CO)(Cl)Ir$ (0,506 mmol) mit 97,7 mg $AgBF_4$ (0,502 mmol) bei -10°C in 10 ml CH_2Cl_2 umgesetzt. Die orange-gelbe Lösung wird in ein gekühltes Schlenkrohr filtriert und 0,040 ml CH_3J (0,64 mmol) zugegeben. Es wird 1 h bei -10°C gerührt. Ausgefallenes AgJ wird abfiltriert und aus der Lösung 36 durch Zugabe von 10 ml n-Pentan als farbloser Niederschlag ausgefällt. Dieser wird zweimal mit je 10 ml n-Pentan gewaschen und 4 h am Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 360 mg (81%)

$C_{38}H_{33}BClF_4IrOP_2$	Ber.	C 51,74	H 3,78	
(882,1)	Gef.	C 49,87	H 4,12	

D. Literaturverzeichnis

1) a) C.A. Tolman, Chem.Soc.Rev. 1,337(1972) b) E.L. Muetterties, Chem.Soc.Rev. 11,283(1982)
2) T.J. Katz, Adv.Organomet.Chem. 16,283(1977)
3) R.L. Pruett, Adv.Organomet.Chem. 17,1(1979)
4) a) F. Fischer und H. Tropsch, Brennst.-Chem. 7,97(1926) b) W.A. Herrmann, Angew.Chem. 94,118(1982)
5) F.D. Mango, Coord.Chem.Rev. 15,109(1975)
6) B. Olgemöller und W. Beck, Angew.Chem. 92,863(1980)
7) a) H. Werner und R. Feser, J.Organomet.Chem. 232,351(1982) b) F.N. Tebbe und G.W. Parshall, J.Am.Chem.Soc. 93,3793(1971) c) J.W. Byrne, H.U. Blaser und J.A. Osborn, J.Am.Chem.Soc. 97,3871(1975) d) F.W.S. Benfield und M.L.H. Green, J.Chem.Soc., Dalton Trans. 1974,1324 e) A.J. Deeming, B.F.G. Johnson und J. Lewis, J.Chem.Soc., Dalton Trans. 1973,1848
8) C.P. Casey, S.M. Neumann, M.A. Andrews und D.R. McAlister, Pure Appl.Chem. 52,625(1980)
9) K.L. Brown, G.R. Clark, C.E.L. Headford, K. Marsden und W.R. Roper, J.Am.Chem.Soc. 101,503(1979)
10) D.L. Thorn, J.Am.Chem.Soc. 102,7109(1980)
11) D.L. Thorn, Organometallics 1,197(1982)
12) R.R. Schrock, Acc.Chem.Res. 12,98(1979)
13) W.A. Herrmann, Angew.Chem. 90,855(1978)
14) a) J.D. Cotton und G.A. Morris, J.Organomet.Chem. 145,245(1978) b) M.A. Beno, J.M. Williams, M. Tachikawa und E.L. Muetterties, J.Am.Chem.Soc. 103,1485(1981)
15) G.R. Steinmetz und G.L. Geoffroy, J.Am.Chem.Soc. 103,1278(1981)
16) H. Berke und G. Weiler, Angew.Chem. 94,135(1982)
17) J.R. Sweet und W.A.G. Graham, J.Organomet.Chem. 173,C9(1979)
18) a) Y.W. Yared, S.L. Miles, R. Bau und C.A. Reed, J.Am.Chem.Soc. 99,7076(1977) b) R.G. Goel und R.C. Srivastava, J.Organomet. Chem. 204,C13(1981) H.L.M. van Gaal und F.L.A. van den Bekerom, J.Organomet.Chem. 134,237(1977)
19) M.R. Rosenthal, J.Chem.Educ. 50,331(1973)
20) T.S. Piper, F.A. Cotton und G. Wilkinson, J.Inorg.Nucl.Chem. 1, 165(1955)

21) B.F. Hallam, O.S. Mills und P.L. Pauson, J.Inorg.Nucl.Chem. 1,313(1955)
22) T.S. Piper und G. Wilkinson, J.Inorg.Nucl.Chem. 3,104(1956)
23) B.F. Hallam und P.L. Pauson, J.Chem.Soc. 1956,3030
24) W.P. Giering und M. Rosenblum, Chem.Comm. 1971,441
25) B.D. Dombek und R.J. Angelici, Inorg.Chim.Acta 7,345(1973)
26) E.O. Fischer und K. Fichtel, Chem.Ber. 94,1200(1961)
27) W. Hieber und T. Kruck, Angew.Chem. 73,580(1961)
28) E.O. Fischer und K. Fichtel, Chem.Ber 95,2063(1962)
29) W. Hieber, V. Frey und P. John, Chem.Ber. 100,1961(1967)
30) M. Pankowski, B. Demerseman, G. Bouquet und M. Bigorne, J.Organomet.Chem. 35,155(1972)
31) W. Beck und K. Schloter, Z.Naturforsch. 33b,1214(1978)
32) K. Sünkel, Dissertation Universität München 1982
33) K. Sünkel, H. Ernst und W. Beck, Z.Naturforsch. 36b,474(1981)
34) B.M. Mattson und W.A.G. Graham, Inorg.Chem. 20,3186(1981)
35) R. Mews, Angew.Chem. 87,669(1975)
36) K. Raab, B. Olgemöller, K. Schloter und W. Beck, J.Organomet. Chem. 214,81(1981)
37) K. Raab, U. Nagel und W. Beck, Z.Naturforsch. 38b,1466(1983)
38) F.L. Wimmer und M.R. Snow, Aust.J.Chem. 31,267(1978)
39) R. Uson, V. Riera, J. Gimeno, M. Laguna und M.P. Gamasa, J.Chem.Soc., Dalton Trans. 1979,996
40) W.C. Trogler, J.Am.Chem.Soc. 101,6459(1979)
41) F.J. Regina und A. Wojcicki, Inorg.Chem. 19,3803(1980)
42) P. Legzdins, D.T. Martin, C.R. Nurse und B. Wassink, Organometallics 2,1238(1983)
43) J. Peone jr. und L. Vaska, Angew.Chem. 83,497(1971)
44) R. Uson, P. Lahuerta, D. Carmona und L.A. Oro, Trans.Met.Chem. 5,327(1980)
45) J.A. Davies, F.R. Hartley und S.G. Murray, J.Chem.Soc., Dalton Trans. 1980,2246
46) K. Isobe, K. Nanjo, Y. Nakamura und S. Kawaguchi, Chem.Lett. 1979,1193
47) G. Doyle und R.S. Tobias, Inorg.Chem. 6,1111(1967)
48) H.P. Klein und U. Thewalt, J.Organomet.Chem. 206,69(1981)

49) D.St.C. Black, G.B. Deacon und N.C. Thomas, Aust.J.Chem. 35, 2445(1982)
50) R. Uson, P. Royo, A. Laguna und J. Garcia, Rev.Acad.Cienc. Exactas, Fis.Quim.Natur Zaragoza 28,67(1973)
51) R. Uson, A. Laguna und J.L. Sanjoaquin, J.Organomet.Chem. 80,147(1974)
52) M. Oltmanns und R. Mews, Z.Naturforsch. 35b,1324(1980)
53) R.H. Crabtree, M.W. Davis, M.F. Mellea und J.M Mihelcic, Inorg.Chim.Acta 72,223(1983)
54) R.H. Crabtree, G.G. Hlatky, C.P. Parnell, B.E. Segmüller und R.J. Uriarte, Inorg.Chem. 23,354(1984)
55) O.W. Howarth, C.H. McAteer, P. Moore und G.E. Morris, J.Chem. Soc., Dalton Trans. 1981,1481
56) C. White, S.J. Thomson und P.M. Maitlis, J.Chem.Soc., Dalton Trans. 1977,1654
57) M.A. Bennet, T.W. Matheson, G.B. Robertson, W.L. Steffen und T.W. Turney, J.Chem.Soc., Chem.Comm. 1979,32
58) a) H.C. Clark und H. Kurosawa, J.Chem.Soc., Chem.Comm. 1971, 957 b) M.H. Chisholm, H.C. Clark und L.E. Manzer, Inorg. Chem. 11,1269(1972)
59) H.C. Clark und K.J. Reimer, Inorg.Chem. 14,2133(1975)
60) J.R. Sweet und W.A.G. Graham, Organometallics 1,982(1982)
61) D.L. Reger und C. Coleman, J.Organomet.Chem. 131,153(1977)
62) R.H. Crabtree, J.W. Faller, M.F. Mellea und J.M. Quirk, Organometallics 1,1361(1982)
63) P.J. Harris, S.A.R. Knox, R.J. McKinney und F.G.A. Stone, J.Chem.Soc., Dalton Trans. 1978,1009
64) D.M. Grove, G. van Koten, J.N. Louwen, J.G. Noltes, A.L. Spek und H.J. Ubbels, J.Am.Chem.Soc. 104,6609(1982)
65) E.L. Muetterties und P.L. Watson, J.Am.Chem.Soc. 100,6978 (1978)
66) J.R. Sweet und W.A.G. Graham, Organometallics 2,135(1983)
67) a) M.A. Bennett und T.W. Matheson, J.Organomet.Chem. 175,87 (1979) b) M.A. Bennett und A.K. Smith, J.Chem.Soc., Dalton Trans. 1974,233
68) A.C. Sievert und E.L. Muetterties, Inorg.Chem. 20,489(1981)

69) L.F. Rhodes, J.D. Zubkowski, K. Folting, J.C. Huffman und K.G. Caulton, Inorg.Chem. 21,4185(1982)
70) a) B.E. Cavit, K.R. Grundy und W.R. Roper, J.Chem.Soc.,Chem. Comm. 1972,60 b) B. Bell, J. Chatt und G.J. Leigh, J.Chem. Soc., Dalton Trans. 1973,997
71) J. Halpern, D.P. Riley, A.S.C. Chan und J.J. Pluth, J.Am. Chem.Soc. 99,8055(1977)
72) M. Green, T.A. Kuc und S.H. Taylor, J.Chem.Soc.A 1971,2334
73) C.L. Garner und B. Hughes, J.Chem.Soc., Dalton Trans. 1974, 735
74) D. Strope und D.F. Shriver, Inorg.Chem. 13,2652(1974)
75) B. Olgemöller, H. Bauer, H. Löbermann, U. Nagel und W. Beck, Chem.Ber. 115,2271(1982)
76) G. Garzon, Ecletica Quim. 1979,29
77) D.M. Blake, J.Chem.Soc., Chem.Comm. 1974,815
78) C. Eaborn, N. Farrell, J.L. Murphy und A. Pidcock, J.Chem. Soc., Dalton Trans. 1976,58
79) H. Werner und W. Bertleff, Chem.Ber. 116,823(1983)
80) P.F. Boyle und K.M. Nicholas, J.Organomet.Chem. 114,307(1976)
81) J.A. Ferguson und T.J. Meyer, Inorg.Chem. 10,1025(1971)
82) D.N. Cash und R.O. Harris, Can.J.Chem. 49,867(1971)
83) B. Buss, W. Clegg, G. Hartmann, P.G. Jones, R. Mews, M. Noltemeyer und G.M. Sheldrick, J.Chem.Soc., Dalton Trans. 1981,61
84) R.R. Schrock, B.F.G. Johnson und J. Lewis, J.Chem.Soc., Dalton Trans. 1974,951
85) L.S. Stuhl und E.L. Muetterties, Inorg.Chem. 17,2148(1978)
86) A. Salzer und H. Werner, Z.Anorg.Allg.Chem. 418,88(1975)
87) W.P. Giering, M. Rosenblum und J. Tancrede, J.Am.Chem.Soc. 94,7170(1972)
88) K. Richter, E.O. Fischer und C.G. Kreiter, J.Organomet.Chem. 122,187(1976)
89) E.O. Fischer, S. Walz, A. Ruhs und F.R. Kreißl, Chem.Ber. 111,2765(1978)
90) E.O. Fischer und F.J. Gammel, Z.Naturforsch. 34b,1183(1979)
91) K. Sünkel, G. Urban und W. Beck, J.Organomet.Chem. 252,178 (1983)
92) L. Vaska und J.W. DiLuzio, J.Am.Chem.Soc. 84,679(1962)

93) A.J. Deeming und B.L. Shaw, J.Chem.Soc.A. 1969,1802
94) L. Vaska, Accounts Chem.Res. 1,335(1968)
95) M.J. Hopkinson und J.F. Nixon, J.Organomet.Chem. 148,201(1978)
96) T.V. Ashworth, J.E. Singleton, D.J.A. de Waal, W.J. Louw, E. Singleton und E. van der Stok, J.Chem.Soc., Dalton Trans. 1978,340
97) R.H. Crabtree und J.M. Quirk, J.Organomet.Chem. 199,99(1980)
98) R. Uson, L.A. Oro und M.J. Fernandez, J.Organomet.Chem. 193, 127(1980)
99) D.A. Slack, D.L. Egglestone und M.C. Baird, J.Organomet. Chem. 146,71(1978)
100) A.J. Deeming und B.L. Shaw, J.Chem.Soc.A 1968,1887
101) D.W. Meek, D.L. DuBois und J. Tiethof, Adv.Chem.Series 150, 335(1976)
102) F. Cariati, R. Ugo und F. Bonati, Inorg.Chem. 5,1128(1966)
103) B. Olgemöller, L. Olgemöller und W. Beck, Chem.Ber. 114, 2971(1981)
104) P. Foley und G.M. Whitesides, Inorg.Chem. 19,1402(1980)
105) H. Singer und G. Wilkinson, J.Chem.Soc.A 1968,2516
106) B. Olgemöller und W. Beck, Inorg.Chem. 22,997(1983)
107) H.G. Mayfield jun. und W.E. Bull, J.Chem.Soc.A 1971,2279
108) S.A. Bell, J.C. Lancaster und M.R. McWhinnie, Inorg.Nucl. Chem.Lett. 7,405(1971)
109) Y. Yamamoto, K. Aoki und H. Yamazaki, Inorg.Chim.Acta 68,75 (1982)
110) G.M. Begun und A.C. Rutenberg, Inorg.Chem. 6,2212(1967)
111) H.R. Clark und M.M. Jones, J.Am.Chem.Soc. 92,816(1970)
112) E. Horn und M.R. Snow, Aust.J.Chem. 33,2369(1980)
113) G. Smith, D.J. Cole-Hamilton, A.C. Gregory und N.G. Gooden, Polyhedron 1,97(1982)
114) C. White, S.J. Thomson und P.M. Maitlis, J.Organomet.Chem. 134,319(1977)
115) W.P. Long, J.Am.Chem.Soc. 81,5312(1959)
116) G. Allegra, G. Tettamanti Casagrande, A. Immirzi, L. Porri und G. Vitulli, J.Am.Chem.Soc. 92,289(1970)
117) U. Thewalt und F. Stollmaier, J.Organomet.Chem. 228, 149(1982)
118) A. Justnes, E. Rytter und A.F. Andresen, Polyhedron 1,393 (1982)

119) A.A.G. Tomlinson, M. Bonamico, G. Dessy und V. Fares, J.Chem.Soc. 1972,1671
120) V.I. Simonov und B.V. Bukvetsky, Acta Cryst.B 34,355(1978)
121) M. Green, H.P. Kirsch, F.G.A. Stone und A.J. Welch, J.Chem. Soc., Dalton Trans. 1977,1755
122) S.M. Boniface, G.R. Clark, T.J. Collins und W.R. Roper, J.Organomet.Chem. 206,109(1981)
123) E.M. Shustorovich, M.A. Porai-Koshits und Yu.A. Buslaev, Coord.Chem.Rev. 17,1(1975)
124) L. Vaska, J.Am.Chem.Soc. 88,4100(1966)
125) B.B. Wayland, A. Duttaahmed und B.A. Woods, J.Chem.Soc., Chem.Comm. 1983,142
126) A. Cameron, V.H. Smith und M.C. Baird, Organometallics 2, 465(1983)
127) M.A. Bennet und J.C. Jeffery, Inorg.Chem. 19,3763(1980)
128) J. Halpern, Acc.Chem.Res. 15,238(1982)
129) J.P. Collman, M. Kubota, J.-Y. Sun und F. Vastine, J.Am. Chem.Soc. 89,169(1966)
130) J.P. Collman, M. Kubota, F.D. Vastine, J.Y. Sun und J.W. Kang, J.Am.Chem.Soc. 90,5430(1968)
131) M. Kubota, T.G. Chappell und S.P. Powers, Inorg.Chem. 18, 3615(1979)
132) J. Chatt, R.L. Richards, J.R. Sanders und J.E. Fergusson, Nature 221,551(1969)
133) M. Kubota und D.M. Blake, J.Am.Chem.Soc. 93,1368(1971)
134) M. Kubota und B.M. Loeffler, Inorg.Chem. 11,469(1972)
135) S.A. Smith, D.M. Blake und M. Kubota, Inorg.Chem. 11,660 (1972)
136) D.M. Blake, S. Shields und L. Wyman, Inorg.Chem. 13,1595 (1974)
137) D.M. Blake, A. Winkelman und Y.L. Chung, Inorg.Chem. 14, 1326(1975)
138) D.M. Blake und Y.L. Chung, J.Organomet.Chem. 134,327(1977)
139) L.R. Smith, D.M. Blake und D. Jackson, J.Organomet.Chem. 159,409(1978)
140) D.M. Blake und M. Kubota, J.Am.Chem.Soc. 92,2578(1970)

141) T.W. Leung, M.J. Hintz, L.T. Chan, A.D. Sherry und D.M. Blake, Inorg.Chem. 16,2606(1977)
142) L.R. Smith und D.M. Blake, J.Am.Chem.Soc. 99,3302(1977)
143) G.M. Bancroft, R.E. Garrod, A.G. Maddock, M.J. Mays und B.E. Prater, J.Am.Chem.Soc. 94,647(1972)
144) D. Sellmann, Angew.Chem. 86,692(1974)
145) J. Chatt, J.R. Dilworth und R.L. Richards, Chem.Rev. 78, 589(1978)
146) L. Vaska, J.Am.Chem.Soc. 88,5325(1966)
147) M. Walper und H. Kelm, Z.Phys.Chem.Neue Folge 113,207(1978)
148) D.M. Blake und M. Kubota, Inorg.Chem. 9,989(1970)
149) F.A. Cotton und G. Wilkinson, Anorganische Chemie, 4. Aufl., 1982, S. 1258 ff.
150) R.H. Crabtree, J.M. Quirk, T. Khan-Fillebeen und G.E. Morris, J.Organomet.Chem. 157,C13(1978)
151) A.J. Deeming und B.L. Shaw, J.Chem.Soc.A 1968,1887
152) J.M. Jenkins und B.L. Shaw, J.Chem.Soc. 1965,6789
153) M. Kubota, T.G. Chappell und S.P. Powers, Inorg.Chem. 18, 3615(1979)
154) H. Werner und R. Feser, Angew.Chem. 91,171(1979)
155) L. Vaska und D.L. Catone, J.Am.Chem.Soc. 88,5324(1966)
156) J.S. Miller und K.G. Caulton, J.Am.Chem.Soc. 97,1067(1975)
157) R.R. Schrock und J.A. Osborn, J.Am.Chem.Soc. 93,3089(1971)
158) R.H. Crabtree, P.C. Demou, D. Eden, J.M. Mihelcic, C.A. Parnell, J.M. Quirk und G.E. Morris, J.Am.Chem.Soc. 104, 6994(1982)
159) R.R. Schrock und J.A. Osborn, J.Am.Chem.Soc. 93,2397(1971)
160) J.R. Shapley, R.R. Schrock und J.A. Osborn, J.Am.Chem.Soc. 91,2816(1969)
161) A.A. Areano und T. Napoletano, Inorg.Chim.Acta 6,363(1972)
162) P.B. Critchlow und S.D. Robinson, J.Chem.Soc., Dalton Trans. 1975,1367
163) I. Nakagawa, R.J. Hooper, J.L. Walter und T.J. Lane, Spectrochim.Acta 21,1(1965)
164) a) B. Rosenberg, L. van Camp und T. Krigas, Nature 205,698 (1965) b) B. Rosenberg, Naturwiss. 60,399(1973)
165) B. Lippert und W. Beck, Chemie in unserer Zeit 17,190(1983)

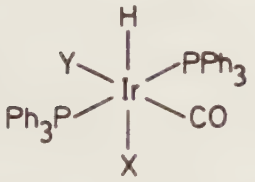
166) D.M.L. Goodgame, I. Jeeves, F.L. Phillips und A.C. Skapski, Biochim.Biophys.Acta 378,153(1975)
167) J. Dehand und J. Jordanov, J.Chem.Soc., Chem.Comm. 1976,598
168) G. Pneumatikakis, N. Hadjiliadis und T. Theophanides, Inorg.Chem. 17,915(1978)
169) M. Gulotti, G. Pacchioni, A. Pasini und R. Ugo, Inorg.Chem. 21,2006(1982)
170) D. Camboli, J. Besancon, J. Tirouflet, B. Gautheron und P. Meunier, Inorg.Chim.Acta 78,L51(1983)
171) M.M. Singh, Y. Rosopulos und W. Beck, Chem.Ber. 116,1364 (1983)
172) G. Raudaschl und B. Lippert, Inorg.Chim.Acta 80,L49(1983)
173) D.W. Abbott und C. Woods, Inorg.Chem. 22,597(1983)
174) L.G. Marzilli und T.J. Kistenmacher, Acc.Chem.Res. 10,146 (1977)
175) E. Sletten, J.Chem.Soc., Chem.Comm. 1971,558
176) N. Farell und D. Sutton, Can.J.Chem. 55,360(1977)
177) J.E. Arnet und R. Pettit, J.Am.Chem.Soc. 83,2954(1961)
178) R.H. Crabtree, Acc.Chem.Res. 12,331(1979)
179) D. Milstein, O. Buchman und J. Blum, Tetrahedron Lett. 26, 2257(1974)
180) D. Milstein, O. Buchman und J. Blum, J.Org.Chem. 42,2299 (1977)
181) J. Blum, J.Mol.Catalysis 3,33(1977/78)
182) D. Milstein, J.Am.Chem.Soc. 104,5227(1982)
183) H.J. Langenbach, E. Keller und H. Vahrenkamp, Angew.Chem. 16,197(1977)
184) S.A. Bezman, P.H. Bird, A.R. Fraser und J.A. Osborn, Inorg. Chem. 19,3755(1980)
185) K. Itoh, N. Oshima, G.B. Jameson, H.C. Lewis und J.A. Ibers, J.Am.Chem.Soc. 103,3014(1981)
186) D.R. Arnold, D.J. Trecker und E.B. Whipple, J.Am.Chem.Soc. 87,2596(1965)
187) P. Legzdins und C.R. Nurse, Inorg.Chem. 21,3110(1982)
188) R.J. Fitzgerald, N.Y. Sakkab, R.S. Strange und V.P. Narutis, Inorg.Chem. 12,1081(1973)

189) N.G. Connelly, A.R. Lucy und A.M.R. Galas, J.Chem.Soc., Chem.Comm. 1981,43
190) W.A.G. Graham und J.K. Hoyano, J.Am.Chem.Soc. 105,7190(1983)
191) A.H. Janowicz und R.G. Bergman, J.Am.Chem.Soc. 105,3929(1983)
192) A.H. Janowicz und R.G. Bergman, J.Am.Chem.Soc. 104,352(1982)
193) W.D. Jones und F.J. Feher, Organometallics 2,562(1983)
194) R.H. Crabtree, M.F. Mellea, J.M. Mihelcic und J.M. Quirk, J.Am.Chem.Soc. 104,107(1982)
195) R.H. Crabtree, J.M. Mihelcic und J.M. Quirk, J.Am.Chem.Soc. 101,7738(1979)
196) D. Baudry, M. Ephritikine und H. Felkin, J.Chem.Soc., Chem. Comm. 1982,606
197) D.E. Webster, Adv.Organomet.Chem. 15,147(1977)
198) M.L.H. Green, Pure Appl.Chem. 50,27(1978)
199) M.D. Rausch, R.G. Gastinger, S.A. Gardner, R.K. Brown und J.S. Wood, J.Am.Chem.Soc. 99,7870(1977)
200) C.A. Tolman, S.D. Ittel, A.D. English und J.P. Jesson, J.Am. Chem.Soc. 101,1742(1979)
201) H. Kletzin und H. Werner, Angew.Chem. 95,916(1983)
202) B.J. Fisher und R. Eisenberg, Organometallics 2,764(1983)
203) L. Vaska und J. Peone jun., Suom.Kemistilehti B 44,317(1971)
204) M. Malatesta, G. Caglio und M. Angoletta, J.Chem.Soc. 1965, 6974
205) A.R. Byington und W.E. Bull, Inorg.Chim.Acta 21,239(1977)
206) N.E. Dixon, W.G. Jackson, M.J. Lancaster, G.A. Lawrance und A.M. Sargeson, Inorg.Chem. 20,470(1981)
207) a) Organikum; VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin (1973) b) "Trocknen in Labor" (Broschüre aus der Reihe "Reagenzien" der Firma E. Merck, Darmstadt)
208) H.L. Krauss und H. Stach, Z.Anorg.Allg.Chem. 366, 34(1969)
209) J.P. Collman und J.W. King, J.Am.Chem.Soc. 89, 844(1967)
210) P.B. Chock und J. Halpern, J.Am.Chem.Soc. 88, 3511(1966)
211) C.A. Reed und W.R. Roper, J.Chem.Soc., Dalton Trans. 1973, 1365,1370

E. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird eine Reihe von Lewis-sauren Iridium(I)- und Iridium(III)-Verbindungen mit den schwach koordinierten Anionen $CF_3SO_3^-$, $C_4F_9SO_3^-$, $AlCl_4^-$, BF_4^- und PF_6^- vorgestellt.

Durch oxidative Addition von HBF_4- und HPF_6-Etherat an $(PPh_3)_2(CO)(Y)Ir$ erhält man Tetrafluoroborato- und Hexafluorophosphato-Iridium(III)-Komplexe. Mit $AlCl_3$ gibt $(PPh_3)_2(CO)(H)(Cl)_2Ir$ einen Tetrachloroaluminato-Iridium(III)-Komplex.

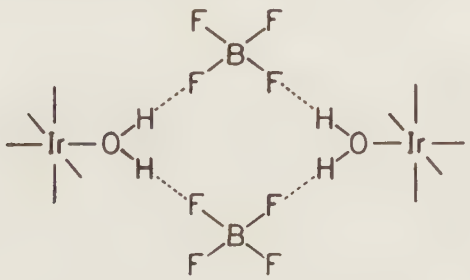


Y = Cl X = FPF_5, $ClAlCl_3$

Y = Br X = FBF_3

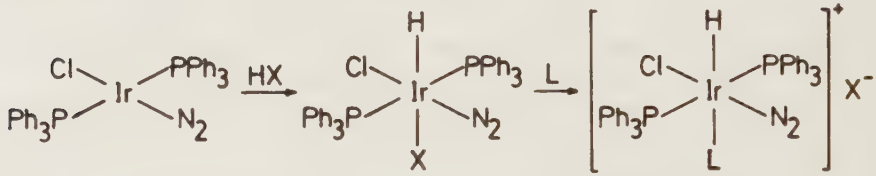
Bei der Reaktion dieser Verbindungen mit Wasser wird für X = BF_4 der Aqua-Komplex, für X = PF_6 durch Hydrolyse des Anions der Difluorphosphato-Komplex und für X = $AlCl_4$ durch Spaltung der (Ir)Cl-Al-Bindung der Ausgangskomplex erhalten.

Für den Aqua-Komplex $[(PPh_3)_2(CO)(Cl)(H)Ir(OH_2)]^+BF_4^-$ konnte durch Röntgenstrukturanalyse eine dimere, über Wasserstoffbrückenbindungen verbrückte Struktur nachgewiesen werden.



Lewis-saure Iridium(III)-Komplexe, die zwei formal freie Koordinationsstellen enthalten, können auf zwei Wegen erhalten werden (siehe auch Anhang):

Bei der oxidativen Addition von HBF_4-Etherat und $C_4F_9SO_3H$ an $(PPh_3)_2(N_2)(Cl)Ir$ entstehen Distickstoff-Iridium(III)-Komplexe, die den N_2-Liganden nur noch äußerst schwach gebunden enthalten.

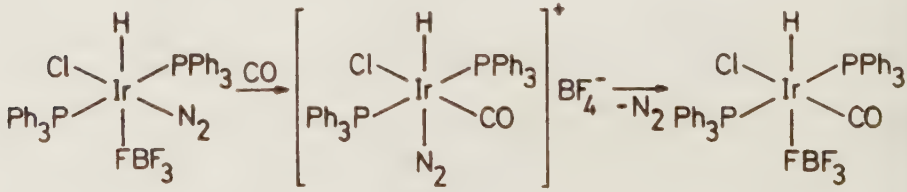


$X = C_4F_9SO_3, BF_4$

Die Koordination der Anionen geht eindeutig aus den IR-Spektren hervor.

Mit Neutralliganden (H_2O, CH_3OH, CH_3COCH_3, THF, CH_3CN, CO, C_2H_4) läßt sich bei tiefer Temperatur durch Substitution der Anionen eine Reihe von kationischen Distickstoff-Iridium(III)-Komplexen darstellen. Die spektroskopischen Daten zeigen, daß die N_2-Komplexe stärkere Lewis-Säuren sind als die entsprechenden CO-Komplexe.

Die Äquivalenz von BF_4- und N_2-Liganden als Abgangsgruppe zeigt sich in der folgenden Reaktionssequenz:

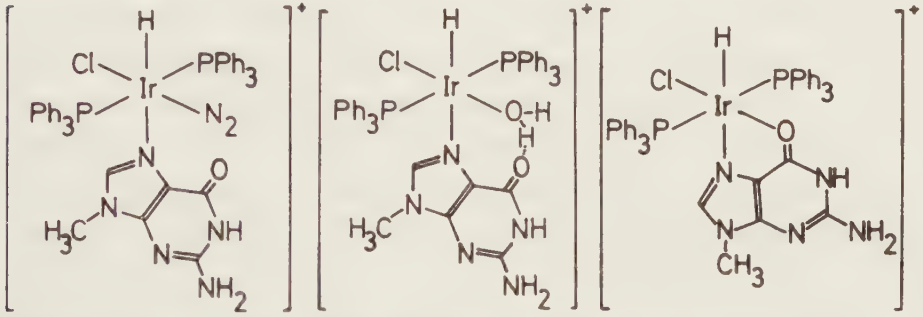


Beide Abgangsgruppen werden bei der Umsetzung mit Aceton und Acetonitril bei Raumtemperatur unter Bildung von Bis(solvens)-Komplexen substituiert.

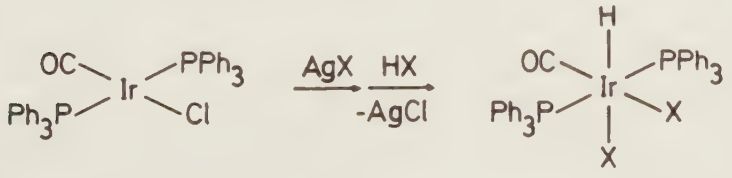
$$(PPh_3)_2(N_2)(Cl)(H)Ir(FBF_3) \xrightarrow[-N_2]{2\,S} (PPh_3)_2(Cl)(H)Ir(S)_2^{+}\,BF_4^{-}$$

S = Aceton, Acetonitril

N,N-Diethyl-dithiocarbamat- und L-Valinat-Anionen reagieren als zweizähnige Liganden zu neutralen Chelatkomplexen. Mit 9-Methyl-guanin konnten folgende Verbindungen nachgewiesen werden:

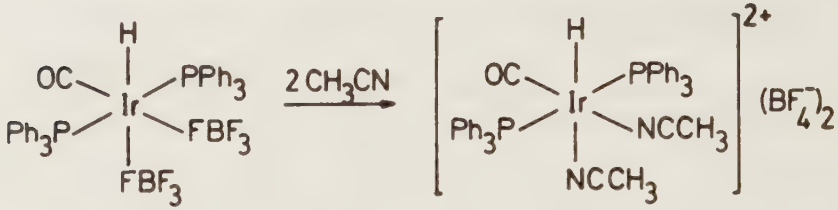


Lewis-saure Iridium(I)-Komplexe werden durch Halogenidabstraktion aus $(PPh_3)_2(L)(X)Ir$ mit $AgCF_3SO_3$ und $AgBF_4$ erhalten. Diese Iridium(I)-Verbindungen ergeben bei der oxidativen Addition von H_2, CH_3J und HX Lewis-saure Iridium(III)-Komplexe. Bei der Addition von HX (X = CF_3SO_3, BF_4) entstehen Iridium(III)-Komplexe, die zwei schwach koordinierte Anionen enthalten, wie IR-spektroskopisch nachgewiesen werden kann.

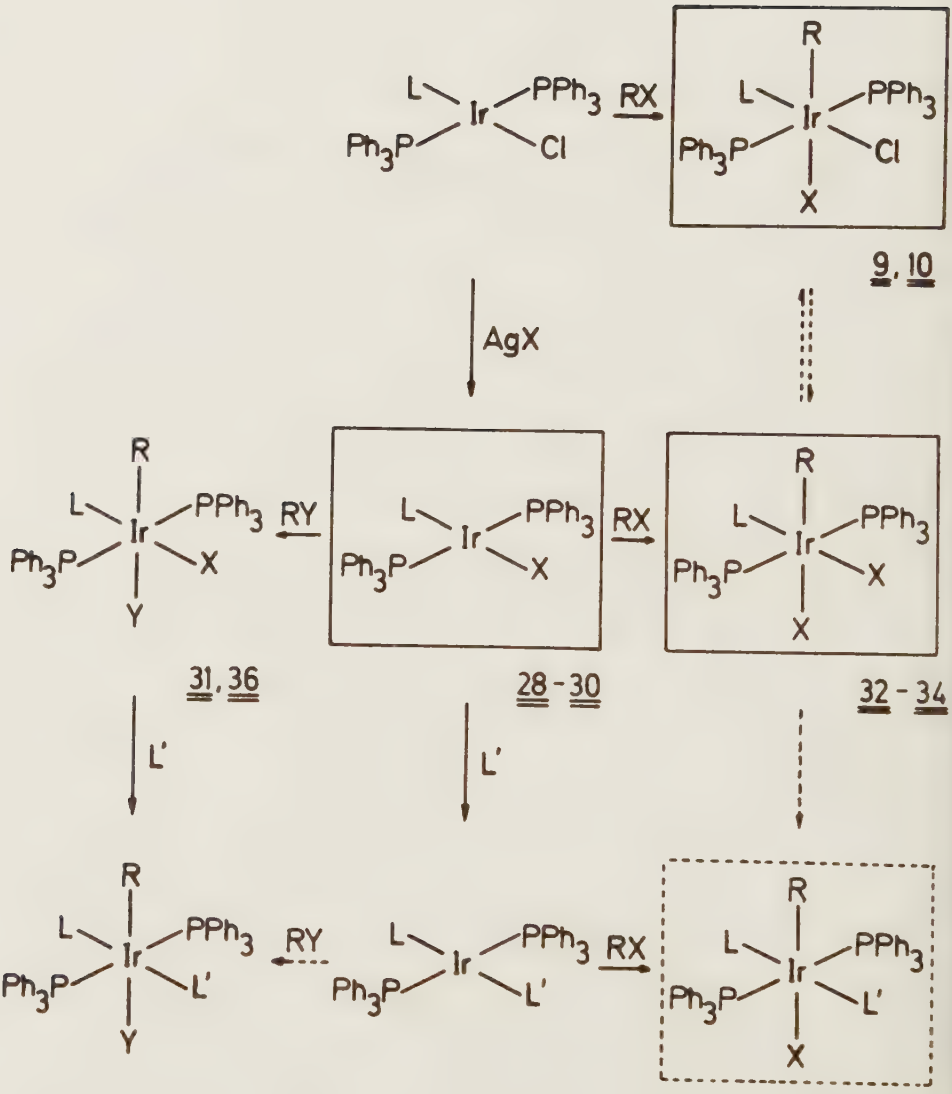


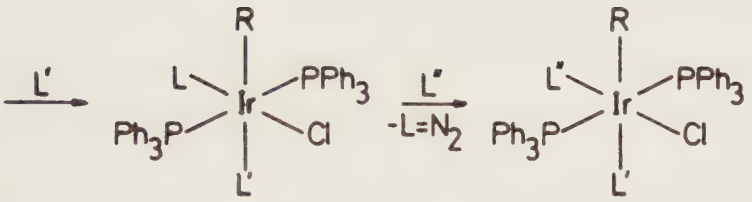
X = OSO_2CF_3, FBF_3

Bei der Substitution von $CF_3SO_3^-$ oder BF_4^- durch CH_3CN in diesen Verbindungen bilden sich dikationische Bis(acetonitril)-Iridium(III)-Komplexe, z.B.:

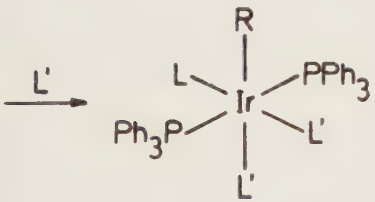


$(PPh_3)_2(N_2)(Cl)(H)Ir(FBF_3)$ wird in Lösung beim Erwärmen auf Raumtemperatur zu einem Katalysator für die Hydrierung von Cyclohexen, die Isomerisierung von 1,5-Cyclooctadien zu 1,3-Cyclooctadien und die Isomerisierung von aryl-substituierten Oxiranen zu Aldehyden. Aus der Reaktion von $(PPh_3)_2(N_2)(Cl)Ir$ mit $AgBF_4$ entsteht ein Ag-verbrücktes Dimeres, das beim Erwärmen auf Raumtemperatur N_2 abgibt und dann aromatische CH-Bindungen zu aktivieren vermag. In Gegenwart von 3,3-Dimethylbuten-1 kann auch Cyclopentan unter oxidativer Addition von CH-Bindungen reagieren.


L
Ir
PPh3
Ph3P
Cl
RX
R
X
9, 10
AgX
RY
28 - 30
31, 36
32 - 34
L'
Y



11 - 17, 25 — 20 - 24, 26, 27, (18, 19)



35

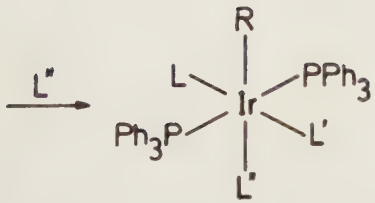
R = H, CH_3

L = CO, N_2

X = BF_4, CF_3SO_3, $C_4F_9SO_3$

L', L'' = CH_3CN, CH_3COCH_3, ...

Y = H, Cl, J



35

Anhang:

Wege zu Lewis-sauren Iridium(III)-Verbindungen mit zwei schwach koordinierten Liganden und ihre Substitutionsreaktionen

□ isolierte ⬚ nicht isolierte Schlüsselverbindungen

⟶ nachgewiesene ⇢ denkbare Reaktionen

Dank

Meinen Kollegen im Arbeitskreis danke ich für die freundschaftliche Zusammenarbeit. Besonders möchte ich mich für wertvolle Diskussionen bei Frau L. Olgemöller, den Herren Dr. U. Nagel, Dr. B. Olgemöller und K. Raab bedanken. Für die Röntgenstrukturen bin ich Herrn Dr. U. Nagel, Herrn Steimann und Herrn G.M. Sheldrick zu Dank verpflichtet. Für die Anfertigung von Spektren danke ich Frau G. Hanatschek, Frl. Eichin, Frl. U. Taubald, Frau Jontczak und Frau Maurer. Für ihre Mitarbeit im Rahmen des Fortgeschrittenen-Praktikums bedanke ich mich bei den Herren J. Morf, G. Glas, R. Simler, P. Sechser und Dr. T. Deufel.
Herrn OSt.D. K. Häusler danke ich für die gute Zusammenarbeit bei meinen Aufgaben im Praktikum.

Lebenslauf

Name:	Herbert Bauer
Geburtstag:	14.11.1953 in Rottenbuch
Eltern:	Erich Bauer
	Maria Bauer, geb. Geiger
Ausbildung:	
1960 - 1964	Volksschule Peiting
1964 - 1974	Math.-nat. Gymnasium Schongau
Nov. 1974	Beginn des Chemiestudiums
	an der Universität München
Juli 1977	Diplom-Vorprüfung
Nov. 1979	Diplom-Hauptprüfung
Sept. 1980	Abschluß der Diplomarbeit
	bei Prof. Dr. W. Beck
ab Okt. 1980	Doktorarbeit bei Prof. Dr. W. Beck
	und vollb. wissenschaftliche Hilfskraft
	am Institut für Anorganische Chemie
	der Universität München